



**HAL**  
open science

# Fonctionnalisation de graphène CVD et graphène épitaxié sur SiC par des polymères à empreintes moléculaires : étude de la détection électrochimique de micropolluants en milieu aqueux

Yves Pain

► **To cite this version:**

Yves Pain. Fonctionnalisation de graphène CVD et graphène épitaxié sur SiC par des polymères à empreintes moléculaires : étude de la détection électrochimique de micropolluants en milieu aqueux. Physique [physics]. Université d'Orléans, 2024. Français. NNT : 2024ORLE1036 . tel-04882874

**HAL Id: tel-04882874**

**<https://theses.hal.science/tel-04882874v1>**

Submitted on 13 Jan 2025

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**UNIVERSITÉ D'ORLÉANS**  
**ÉCOLE DOCTORALE**  
**ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET L'UNIVERS**

**Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures**  
**& Laboratoire Charles Coulomb**

# THÈSE

présentée par :

**Yves PAIN**

soutenue le : **11 septembre 2024**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Physique - Sciences des Matériaux

**Fonctionnalisation de graphène CVD et  
graphène épitaxié sur SiC par des polymères à  
empreintes moléculaires : étude de la détection  
électrochimique de micropolluants en milieu  
aqueux**

**THÈSE dirigée par :**

**Mme Christine VAUTRIN-UL**  
**Mme Sylvie CONTRERAS**

Professeure, Université d'Orléans, ICMN, Orléans  
Chargée de recherche, CNRS, L2C, Montpellier

**RAPPORTEURS :**

**Mr Frédéric KANOUI**  
**Mr Damien VOIRY**

Directeur de recherche, CNRS, ITODYS, Paris  
Directeur de recherche, CNRS, IEM, Montpellier

**JURY :**

**Mr Frédéric KANOUI**  
**Mr Damien VOIRY**  
**Mme Christine CACHET-VIVIER**

Directeur de recherche, CNRS, ITODYS, Paris (Rapporteur)  
Directeur de recherche, CNRS, IEM, Montpellier (Rapporteur)  
Professeure, Université Paris-Est Créteil, ICMPE, Créteil  
(Présidente du jury)

**Mme Amandine ANDRIEUX**  
**Mr Christophe COILLOT**  
**Mr Jimmy NICOLLE**  
**Mme Sylvie CONTRERAS**  
**Mme Christine VAUTRIN-UL**

Ingénieur de recherche, ONERA, Châtillon  
Ingénieur de recherche, CNRS, L2C, Montpellier  
Maître de conférences, Université d'Orléans, ICMN, Orléans  
Chargée de recherche, CNRS, L2C, Montpellier  
Professeure, Université d'Orléans, ICMN, Orléans



## Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au sein du laboratoire Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures (ICMN) à Orléans et au laboratoire Charles Coulomb (L2C) à Montpellier. Il a été financé dans le cadre du projet ANR-20-CE04-0011 MIGRASENS. Je remercie cette agence pour ce financement, sans lequel cette thèse n'aurait jamais pu voir le jour.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Pierre Lefebvre, directeur du L2C, ainsi qu'à Christophe Sinturel et Jean-François Bardeau, directeurs de l'ICMN, pour m'avoir accueilli au sein de leurs structures de recherche.

J'aimerais adresser mes sincères remerciements à tous mes encadrants de thèse qui m'ont accordé leur confiance pour ce projet de plus de trois ans. Tout d'abord, merci Christine pour tout ce que vous m'avez apporté et tout ce que j'ai appris à vos côtés. Ces années de recherches m'ont énormément enrichi, et ce fut un réel plaisir de travailler avec vous, de chercher ensemble à comprendre et à surmonter toutes les barrières existantes entre le graphène et les MIP. Merci, Sylvie, pour ton accompagnement et ta disponibilité malgré le fait qu'une grande partie de la thèse se soit déroulée à Orléans. Ta présence constante, même à distance, a été d'une grande aide lors des moments difficiles. Merci, Christophe, de m'avoir accueilli il y a quatre ans au L2C pour me faire découvrir le monde du graphène. Si je n'avais pas autant apprécié cette période de recherche à tes côtés, je ne me serais probablement jamais lancé dans une thèse. Tu as été d'un soutien précieux dans tout le travail fastidieux qu'implique la fabrication des électrodes, avec les nombreux passages en salle blanche. Merci aussi de m'avoir fait découvrir le triathlon, une discipline qui m'a accompagné tout au long de cette thèse. J'espère qu'un jour nous aurons l'occasion d'en faire un ensemble. Merci, Jimmy, pour ton accompagnement pendant cette thèse et pour toutes les discussions que nous avons pu avoir, que ça soit sur des sujets professionnels ou personnels. Je tiens également à adresser une pensée particulière pour Périne, qui m'a accompagné pendant la première année de thèse et qui, malheureusement, n'a pas pu être présente pour le reste de cette aventure. Merci pour toutes les connaissances que tu m'as transmises pendant ce temps partagé ensemble.

Un grand merci à Marylène et Ramzy pour le temps qu'ils m'ont consacré, respectivement sur l'AFM et le spectroscope Raman. J'ai énormément appris à vos côtés, et nos nombreuses discussions m'ont permis de mieux comprendre et maîtriser ces deux techniques de caractérisation.

Le cœur de mes recherches porte sur le graphène, principalement issu de la croissance et des dépôts réalisés par Vincent et Haitham. Je les remercie pour leur aide précieuse et leur disponibilité concernant ces échantillons.

J'adresse également mes remerciements à l'ensemble du personnel de l'ICMN et du L2C que j'ai eu le plaisir de côtoyer durant ma thèse, notamment à Nicole, Jennifer et Fabienne pour leur aide indispensable sur les nombreuses missions pas toujours faites dans les temps, ainsi qu'à toutes les autres personnes avec qui j'ai pu échanger ou collaborer.

Ces années de thèse ont été riches en rencontres formidables, notamment parmi les non-permanents qui ont pu croiser mon chemin à l'ICMN. Merci à tous ceux avec qui j'ai partagé de nombreux bons moments lors des repas et des pauses café au laboratoire : Fatokhoma, Lisa, Sri, Yassine, Louis... Merci, Oumayma, de m'avoir transmis tes talents de « mippeuse ». On se souviendra longtemps de notre conférence à Mons. Merci, Flo, d'avoir toujours été mon plus grand supporter et d'avoir cru en moi bien plus que moi-même. Titi, mon voisin de bureau puis voisin de palier à la coloc de Saint-Jean-le-Blanc, ce fut un plaisir de partager avec toi le secret de la vitre brisée. Merci, Zebali, de m'avoir nourri tout au long de cette thèse ; entre les couscous de ta maman et les kilos d'harissa, tu m'as fait voyager en Tunisie. Merci, Almazouille, pour tous les moments passés ensemble et pour les innombrables tupperware de houmous que tu nous as tous fournis à nos soirées. Je remercie chaleureusement mes deux partenaires de graphène, qui ont partagé avec moi les joies des aléas de la fabrication et de l'utilisation d'électrodes de graphène : Aïda, qui m'a aidé à distance pour réaliser les dernières électrodes de ma thèse, puis à Orléans pour établir les droites d'étalonnage ; et Taleb, avec qui j'ai eu de nombreuses discussions sur l'optimisation des protocoles. Merci surtout pour tout l'aide que tu m'as apportée et pour ta réactivité lorsque j'en avais besoin.

Cette liste ne serait pas complète sans remercier tout particulièrement mes acolytes de soirées, de voyages, d'aventures et bien d'autres choses : Ariane et Céline. Merci, Ariane, pour l'organisation de tant d'évènements dans ton appartement/bar. Tout a commencé par une Saint-Patrick, pour se transformer en une quantité indénombrable de moments inoubliables, depuis la faille de l'invocateur avec Séraphine et Neeko jusqu'aux studios LEC à Berlin. Merci à mon binôme de sport, Cécèle, pour tous ces moments partagés lors des entraînements de Run&Bike et de Triathlon. Mais surtout, merci aussi pour ton soutien indéfectible face aux épreuves que j'ai traversées pendant ces années, que ce soit sur le plan professionnel (tellement de corrections orthographiques sur ce manuscrit...) mais aussi sur le plan personnel. Pour ces périodes où « rien n'a de sens et rien ne va. Où tout est chaos à côté », je vous suis, à toutes les deux, éternellement reconnaissant.

Merci à toi, Françoise, pour ton accueil si chaleureux à Orléans et qui m'a épaulé au quotidien. Tu as été comme une deuxième maman pour moi. Un grand merci également à tous ceux qui ont partagé des moments de vie avec moi durant ces années de thèse : Mireia, Natnat, les survivants de l'EPF, et ceux ayant participé à une chasse au trésor raté à Montpellier, ainsi qu'à tous ceux qui ont partagé avec moi la danse des crabes à des heures bien trop tardives.

J'ai évidemment une grosse pensée pour mon farfelu Arthur. Je ne peux que te remercier grandement pour tous les moments inoubliables que nous avons vécus ensemble, avant et pendant cette thèse. Je pense, bien sûr, à nos tours de l'Europe, camping sauvage avec une pelle partagée, à nos aventures en Irlande, à notre pèlerinage au Connemara et à notre descente des enfers aux « The Bones Peak ». Sans oublier nos échanges en visio, qui ont rythmé toutes ces années.

Pour finir, je tiens à remercier très profondément ma famille, avec qui je suis toujours heureux de partager ma vie, et qui s'est agrandie avec l'arrivée du petit Simon. Merci, papa et maman, de m'avoir toujours soutenu. Je vous aime fort.

Mes dernières pensées en écrivant ces mots se tournent vers Mouti. J'aurais tant aimé t'avoir à mes côtés lorsque je finissais cette thèse. Je pense fort à toi...

*« When the last tree is cut down, the last fish eaten and the last stream poisoned, you will realize that you cannot eat money »*

*Native American saying*

## Table des matières

Liste des figures.....	12
Liste des tableaux.....	21
Liste des abréviations.....	22
Introduction générale.....	23
Chapitre 1 : État de l'art.....	29
1. Qualité de l'eau et micropolluants.....	30
1.1. Qualité de l'eau.....	30
1.1.1. Généralités.....	30
1.1.2. Polluants de l'eau et réglementation.....	31
1.2. Isoproturon.....	31
2. Le graphène.....	33
2.1. Généralités sur le graphène.....	34
2.1.1. Structure de bande du graphène.....	34
2.1.2. Propriétés électriques du graphène.....	36
2.1.3. Propriétés vibrationnelles du graphène.....	38
2.1.4. Méthode de synthèse du graphène.....	39
3. Les capteurs électrochimiques.....	48
3.1. Les polymères conducteurs.....	52
3.1.1. Généralités sur les polymères conducteurs (PC).....	52
3.1.1. Le polypyrrole (PPy).....	55
3.2. Les polymères à empreintes moléculaires (MIP).....	59
3.2.1. Synthèse des MIP.....	60
3.2.2. Méthodes de mesure.....	61
3.2.3. Capteur électrochimique à base de MIP-PPy.....	62
4. Capteurs MIP à base de graphène.....	66
4.1. Capteurs MIP sur graphène désordonné.....	66
4.2. Electropolymérisation sur graphène monocouche.....	67
Chapitre 2 : Techniques expérimentales.....	71



1.	Croissance du graphène .....	72
1.1.	Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	72
1.2.	Sublimation du carbure de silicium .....	74
2.	Techniques de caractérisation.....	76
2.1.	Raman.....	76
2.1.1.	Généralités .....	76
2.1.2.	Raman du graphène.....	79
2.2.	Microscope à force atomique.....	81
2.2.1.	Généralités .....	81
2.2.2.	Topographie : Mode Contact et Tapping.....	82
2.2.3.	Propriétés mécaniques : Mode PeakForce Quantitative Nanomechanics (PF-QNM) .....	83
2.2.4.	Propriétés électriques : Mode KPFM .....	84
2.3.	Autres techniques.....	87
2.3.1.	Optique.....	87
2.3.2.	Testeur sous pointe .....	88
3.	Électrochimie.....	92
3.1.	Matériel électrochimique.....	92
3.1.1.	Polissage.....	94
3.2.	Techniques d'analyses électrochimiques.....	94
3.2.1.	Voltampérométrie cyclique (CV) .....	94
3.2.2.	Chronoampérométrie (CA).....	96
3.2.3.	Chronopotentiométrie (CP) .....	96
3.2.4.	Voltampérométrie à onde carrée (SWV) .....	96
3.3.	Synthèse des MIP isoproturon et détection.....	98
3.3.1.	Conditionnement .....	98
3.3.2.	Electropolymérisation et extraction du MIP .....	98
3.3.3.	Détection .....	99
3.4.	Calcul des épaisseurs de MIP.....	99

3.5. Calcul des limites de détection (LOD), limites de quantification (LOQ) et des barres d'erreur.....	100
4. Conclusion .....	101
Chapitre 3 : Développement et caractérisation d'électrodes à base de graphène CVD et graphène épitaxié.....	
1. Introduction .....	104
2. Transfert du graphène CVD/cuivre .....	104
2.1. Etat de l'art .....	105
2.2. Transfert par voie chimique et électrochimique.....	106
2.2.1. Voie chimique.....	106
2.2.2. Voie électrochimique .....	107
2.2.3. Comparaison des résultats pour les deux méthodes.....	108
3. Photolithographie : Métallisation et contrôle de la surface de graphène .....	112
3.1. Principe de fonctionnement et description des masques .....	112
3.2. Etapes de fabrication en salle blanche.....	114
3.2.1. Métallisation des substrats.....	115
3.2.2. Gravure plasma des électrodes de graphène .....	116
3.2.3. Graphène CVD : comparaison LOR5A et HMDS .....	118
4. Caractérisation électrique.....	119
4.1. Résistivité, densité de porteurs de charge et mobilité .....	119
4.2. Courbe ambipolaire .....	122
5. Caractérisations électrochimiques.....	124
5.1. Présentation des sondes redox.....	125
5.2. Etude de l'électroactivité du graphène CVD.....	127
5.3. Comparaison graphène CVD et graphène épitaxié.....	132
5.3.1. Sondes $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ .....	132
5.3.2. Evaluation de la surface électrochimiquement active.....	134
5.3.3. Comparaison des différents paramètres étudiés.....	136
6. Conclusion .....	137

Chapitre 4 : Étude de la détection électrochimique de l'isoproturon dans l'eau par fonctionnalisation d'électrodes de graphène CVD par électropolymérisation de MIP-PPy ..	141
1. Introduction .....	142
2. Électropolymérisation d'un MIP isoproturon : transposition de la méthode sur électrode de graphène CVD .....	142
2.1. Conditions classiques d'électropolymérisation du MIP-PPy .....	142
2.2. Électropolymérisation par chronoampérométrie (CA).....	143
2.3. Électropolymérisation par voltamétrie cyclique (CV) .....	146
3. Étude de la stabilité du MIP.....	149
3.1. Influence du solvant.....	150
3.2. Influence du cyclage électrochimique .....	151
3.3. Influence du potentiel appliqué .....	152
3.4. Discussions sur la stabilité du MIP.....	154
3.5. Application du nouveau protocole sur graphène CVD.....	156
4. Détection d'isoproturon par MIP/graphène électropolymérisé par chronopotentiométrie.....	157
4.1. Électropolymérisation par chronopotentiométrie .....	158
4.2. Extraction de l'isoproturon .....	160
4.3. Description du protocole de fabrication et d'utilisation du capteur .....	161
4.4. Validation de l'électrode graphène/MIP pour la détection de l'isoproturon ..	163
5. Performances analytiques du capteur MIP/graphène .....	165
6. Performances du capteur .....	168
6.1. Normes de la directive-cadre sur l'eau.....	168
6.2. Comparaison avec les performances sur carbone vitreux et sur graphène exfolié électrochimiquement.....	169
6.3. Axe d'optimisation du capteur .....	170
7. Conclusion .....	171
Chapitre 5 : Étude de l'électropolymérisation de MIP-PPy sur du graphène épitaxié .....	173
1. Introduction .....	174
2. Caractérisation locale des électrodes de graphène .....	174

2.1.	Morphologie des marches et terrasses du graphène épitaxié en AFM.....	174
2.2.	Couplage spectroscopie Raman et AFM pour l'identification du FLG.....	180
2.2.1.	Généralités sur la spectroscopie Raman des 1LG et FLG de graphène épitaxié	180
2.2.2.	Utilisation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) .....	181
2.2.3.	Comparaison des différentes méthodes.....	184
2.2.4.	Application de la méthode pour une électrode de graphène épitaxié ...	186
3.	Croissance de MIP-PPy sur électrode de graphène épitaxié .....	188
3.1.	Croissance par voltampérométrie cyclique .....	188
3.2.	Mesures locales des épaisseurs de MIP .....	190
3.3.	Extraction de l'isoproturon et dégradation du MIP.....	191
4.	Discussion sur les propriétés locales du graphène épitaxié.....	194
4.1.	Etat de l'art sur les propriétés électrochimiques du graphène .....	194
4.2.	Défauts, dopage et tension mécanique.....	197
4.3.	Potentiel de surface, niveau de Fermi et empilement du graphène.....	202
4.4.	Microscopie électrochimique à balayage (SECM).....	205
4.5.	Discussion sur les phénomènes de croissance de MIP observés .....	210
5.	Détection d'isoproturon par MIP/EG électropolymérisé par voltampérométrie cyclique	211
6.	Conclusion .....	212
	Conclusion générale et perspectives.....	215
	Références bibliographiques.....	221
	Résumé .....	222

## Liste des figures

Figure 1 : Structure de l'isoproturon .....	32
Figure 2 : (a) Structure en nid d'abeille du réseau de graphène et (b) sa zone de Brillouin associée. Les cônes de Dirac sont situés aux points K et K'. (c) Structure électronique du graphène. Les couches de valence et de conduction se touchent aux points K et K' de la zone de Brillouin. Figure adaptée de [38]. .....	36
Figure 3 : Changement de la position du niveau de Fermi autour du point de Dirac. (a) La bande de conduction est peuplée par des électrons assurant la conduction. Le graphène est dopé-N ( $E_F > 0$ ). (b) Le niveau de Fermi se situe au point de Dirac ( $E_F = 0$ ) aucun porteur de charge n'est disponible, le graphène est isolant. (c) La bande de valence n'est pas entièrement remplie, la conduction est assurée par les trous. Le graphène est dopé-P ( $E_F < 0$ ).....	37
Figure 4 : Courbe ambipolaire d'un feuillet de graphène. La position de $E_F$ autour du point de Dirac est représenté en fonction de la tension de grille $V_g$ appliquée. Tiré de [34]. .....	37
Figure 5 : Diagramme de dispersion des phonons dans le graphène montrant les différentes branches acoustiques et optiques iLO, iTO, oTO, iLA, iTA and oTA (i : in plane, o : out of plane, T : Transverse, L : Longitudinal, O : optic, A : Acoustic). Figure tirée de [45]. .....	39
Figure 6 : Schéma de la croissance de graphène par voie CVD. Exemple pour le cas d'un substrat de cuivre et d'un gaz précurseur de $CH_4$ .....	42
Figure 7 : Graphène épitaxié par sublimation du carbure de silicium. (a) Représentation schématique des polytypes les plus communs du SiC. La zone grise claire de chaque empilement indique le nombre de bicouches de SiC par maille du polytype. (b) Schéma d'un échantillon de graphène épitaxié et de la structure cristallographique de son substrat de 6H-SiC. La face Si (0001) est recouverte de FLG avec en pointillé le buffer layer (BF) et la face C (0001) est recouverte de MLG. Figure tirée de [60], [62].	43
Figure 8 : Morphologie du SiC(0001) et des croissances de graphène sur celui-ci. (a) Formes de terrasses possibles sur un 4H-SiC avec leurs énergies de surface nécessaires pour la décomposition d'une marche. La longueur des flèches vertes représente la vitesse de décomposition. (b) Représentation des différentes étapes de la croissance du graphène sur 4H-SiC, avec (0) les marches de SiC avec différentes énergies de surface. (1) La sublimation des atomes de Si en bord de marche avec le début de formation d'une couche de C. (2) Le regroupement des marches de SiC et la formation de graphène en bord de marche. (3) La fusion des 4 marches de SiC, laissant place à une couche de graphène sur le centre de marche et donnant lieu à l'apparition d'une deuxième couche de graphène en bord de marche (Le BL n'est pas montré). Adapté de [70] . (c) Schéma d'un BL, d'une 1LG par croissance standard et d'une 1LG par croissance avec intercalation d'hydrogène. Figure adaptée de [69]. .....	45
Figure 9 : Schéma des méthodes de production de graphène les plus courantes. Chaque méthode a été évaluée en termes de qualité du graphène (G), de coût (C) (une valeur faible correspond à un coût de production élevé), La possibilité d'être produit à grande échelle (S), de pureté (P) et de rendement (Y) de l'ensemble du processus de production. Figure tirée de [78]. .....	48
Figure 10 : Schéma des différents composants d'un capteur électrochimique.....	49
Figure 11 : Structures moléculaires des PC les plus communs [95]. .....	52

Figure 12 : Diagramme des niveaux énergétiques montrant l'effet de l'augmentation du nombre de liaisons $\pi$ conjuguées sur l'intervalle entre la bande de valence (VB) et la bande de conduction (VC) d'un PC appelé bande interdite ou gap. (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital et LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital) [96].	53
Figure 13 : (a) Conductivité (en S/cm) des PC dans leurs états neutres ou dopés en comparaison avec celles de quelques matériaux isolants, semi-conducteurs ou conducteurs. (b) Voltampérométrie d'un PC montrant les domaines conducteurs (n et p) et semi-conducteur. Les deux figures sont tirées de [98].	54
Figure 14 : Différentes formes du polypyrrole et leurs applications. Figure tirée de [100].	55
Figure 15 : Mécanisme de polymérisation électrochimique du PPy [105].	57
Figure 16 : Bandes électroniques et structures chimiques du PPy (a) à l'état non dopé, (b) avec un polaron positif (c) avec un bipolaron positif et (d) à l'état entièrement dopé du PPy. Adapté de [109].	58
Figure 17 : Réaction de suroxydation du polypyrrole [112].	59
Figure 18 : Représentation schématique du fonctionnement d'un polymère à empreintes moléculaires.	60
Figure 19 : Exemple de (a) profil thermique, (b) profil de gaz et (c) profil de pression d'une croissance de graphène CVD.	73
Figure 20 : Profil thermique d'une croissance de graphène épitaxié par sublimation du SiC(0001). ...	75
Figure 21 : Diagramme énergétique de l'effet Raman : Mécanisme de diffusion lors d'une excitation laser.	76
Figure 22 : Informations données par une raie Raman, tirée de [163].	78
Figure 23 : (a) Spectre Raman d'un bord de graphène avec des défauts. (b) et (c) Représentations schématiques des modes actifs Raman dans le graphène et des vibrations du réseau cristallin pour (b) le processus du premier ordre dans la bande G et (c) le processus de résonance du second ordre de la bande 2D et D. Tiré de [45], [165].	79
Figure 24 : Spectre Raman typique d'un substrat de SiC (en noir), d'un graphène épitaxié sur SiC (en bleu) et d'un graphène CVD sur Si/SiO <sub>2</sub> (en rouge). Les bandes caractéristiques du graphène D, G et 2D sont délimitées par des pointillés bleus.	80
Figure 25 : Schéma du principe de fonctionnement de l'AFM. Adapté de [167].	81
Figure 26 : Images AFM en mode tapping d'une surface de graphène épitaxié. (a) Image topographique et (b) image de phase.	83
Figure 27 : (a) Exemple d'une courbe de force mesurée en mode PF-QNM retracée en fonction de la distance entre l'échantillon et la pointe. Les informations qu'il est possible d'extraire de la courbe sont ajoutées à celle-ci [169]. (b) Images AFM en mode PF-QNM d'une surface de graphène épitaxié à l'interface entre deux marches de SiC.	84
Figure 28 : Schéma d'une mesure de potentiel de surface d'un échantillon. Diagramme des niveaux d'énergie de deux matériaux à fonction de travail différente représentant la pointe $W_P$ et l'échantillon $W_e$ . Inspiré de [171].	86

Figure 29 : Images AFM en mode KPFM d'une surface de graphène épitaxié à l'interface entre deux marches de SiC. (a) image topographique et (b) image du potentiel de surface.....	86
Figure 30 : Géométrie d'un matériau 3D (a) et d'un matériau couche mince (b) pour définir leur résistivité. Le courant circule dans la direction de L. (c) Exemple d'application pour un aspect 1/3. ....	89
Figure 31 : Dispositif de mesure électrique. (a) Photo du testeur sous pointe. (b) Echantillon réel lithographié, avec 4 métallisations d'or, une croix de graphène CVD (bleu foncé), le tout déposé sur un substrat de Si/SiO <sub>2</sub> . (c) Schéma du montage électrique en disposition van der Pauw et (d) en disposition effet Hall.....	90
Figure 32 : (a) Représentation schématique d'un système électrochimique typique à trois électrodes. CE : Contre Électrode, ET : Électrode de Travail, E <sub>réf</sub> : Électrode de référence. (b) Schéma électrique du fonctionnement d'une cellule électrochimique. Adapté de [174]. ....	92
Figure 33 : Schéma d'une électrode de carbone vitreux [176] et photo de la surface de travail. ....	94
Figure 34 : Voltampérogramme cyclique typique d'une réaction d'oxydoréduction réversible. ....	95
Figure 35 : Voltampérométrie à onde carrée : schéma de la forme du signal. ....	97
Figure 36 : Conditionnement (a) d'une électrode de carbone vitreux et (b) d'une électrode de graphène CVD. ....	98
Figure 37 : Etapes de transfert de graphène CVD par gravure chimique. Les zones de graphène sont délimitées par des pointillés noirs. ....	107
Figure 38 : Transfert de graphène par voie électrochimique (bubbling transfer). (a) Schéma d'un graphène CVD sur cuivre dont une partie de la surface est grattée. (b) Photo du dispositif électrochimique utilisé. (c) Photo du graphène/PMMA transféré sur Si/SiO <sub>2</sub> et de son substrat de croissance (le cuivre).....	108
Figure 39 : (a) Schéma d'un transfert électrochimique de graphène CVD. Tiré de [184]. (b) Schéma de l'enroulement de l'échantillon de graphène. (c) Exemple d'un transfert de graphène/PMMA replié sur lui-même et déchiré. ....	108
Figure 40 : (a) Spectres Raman (532 nm) avant et après dissolution du PMMA. (b) Schéma explicatif de l'apparition de trous dans le graphène après dissolution du PMMA. Tiré de [53]. ....	110
Figure 41 : (a) Image au microscope optique d'un échantillon de graphène CVD sur SiO <sub>2</sub> . (b) Image topographique en AFM-tapping de la surface du graphène. (c) Coupe AFM le long des traits noir, rouge et vert visibles sur (b). ....	111
Figure 42 : Schéma du principe de fonctionnement de la photolithographie avec une résine positive et une résine négative. ....	113
Figure 43 : Schéma des motifs du masque de photolithographie (a) pour un système à trois électrodes type « lab-on-chip », (b) une électrode de 3 mm de diamètre et (c) une de 1 mm de diamètre.....	114
Figure 44 : Illustration (a) du transfert de graphène sur un substrat métallisé et (b) de la métallisation après transfert du graphène. ....	115
Figure 45 : Etapes de photolithographie pour l'obtention des substrats métallisés. ....	116
Figure 46 : Substrat de Si/SiO <sub>2</sub> métallisé et prêt pour un transfert de graphène. ....	116
Figure 47 : Etapes de photolithographie pour l'obtention d'électrodes de graphène.....	117

Figure 48 : (a), (b) et (c) Photos d'électrodes de graphène CVD correspondant aux masques montrés sur la Figure 43. (d) Photo d'une électrode de graphène épitaxié correspondant au masque de 1 mm de diamètre. Les zones de graphène étant invisibles, elles sont délimitées par les pointillés noirs. .... 118

Figure 49 : (a) Photo au microscope optique d'une électrode de graphène CVD et d'une croix de Hall photolithographiées avec de la LOR5AS et (b) avec du HMDS. (c) Spectre Raman d'échantillons de graphène CVD avant photolithographie et après photolithographie avec de la LOR5A ou du HMDS. .... 119

Figure 50 : (a) Photo d'un échantillon de graphène CVD présentant différentes tailles de croix de Hall. Les canaux de graphène mesurent  $200 \times 600 \mu\text{m}^2$  pour les petites,  $330 \times 1000 \mu\text{m}^2$  pour les moyennes et  $1600 \times 4800 \mu\text{m}^2$  pour la grande. (b) Photo d'un exemple de substrat métallisé pour des mesures de de répétabilité. Toutes les croix ont des canaux de  $330 \times 1000 \mu\text{m}^2$ . (c) Photo de la croix de Hall de graphène d'une électrode de graphène CVD avec les pointes de mesures électriques du testeur sous pointes. .... 120

Figure 51 : Mesures de la résistivité, de la densité de porteurs de charge et de la mobilité du graphène CVD pour différentes conditions. (a) Mesures des différentes grandeurs en fonction des différentes tailles des canaux de graphène (détaillées Figure 50). (b) Mesures avant et après immersion des échantillons dans une solution aqueuse de chlorure d'hexaamineruthenium(III) 2,5 mM et KCl 0,1 M. (c) Etude de l'évolution au cours du temps, avec des mesures faites le lendemain de la photolithographie, 1 semaine après et 1 mois après. .... 122

Figure 52 : (a) Schéma du dispositif de mesure GFET tel qu'appliqué pour nos échantillons. (b) Courbe ambipolaire réalisé en 2004 par Novoselov et Geim [33] ( $T^\circ = 1\text{K}$ ). (c) Courbe ambipolaire d'un échantillon de graphène CVD ( $T^\circ = 293\text{K}$ ). .... 124

Figure 53 : Description des différentes étapes du cycle voltampérométrique d'une sonde. Exemple avec la sonde  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  2,5 mM dans KCl 0,1M 100%  $\text{H}_2\text{O}$  à 100 mV/s sur une électrode de carbone vitreux (GCE). .... 125

Figure 54 : (a) Exemple d'une réponse réversible lors d'un changement de vitesse de balayage d'une CV en présence d'une sonde redox. (b) CV pour une cinétique de transfert réversible, quasi-réversible et irréversible. (a) et (b) tirés de [199]. (c) Description des grandeurs d'intérêts extraites d'un voltampérogramme d'une sonde redox. .... 126

Figure 55 : (a) CV sur GCE et (b) sur électrode de graphène CVD 3 mm de diamètre, en présence de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  pour différentes vitesses de balayage. (c)  $\Delta E_p$  en fonction des vitesses de balayage pour les CV réalisées en a) et b). .... 128

Figure 56 : (a) CV sur électrode de graphène CVD 3 mm de diamètre et (b) 1 mm de diamètre, en présence de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  pour différentes vitesses de balayage. (c)  $\Delta E_p$  en fonction des vitesses de balayage pour les CV réalisées en a) et b). .... 129

Figure 57 : (a) CV sur électrode de graphène CVD de 1 mm de diamètre dont le canal de graphène a été prolongé à la laque d'argent, en présence de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  pour différentes vitesses de balayage. (b)  $\Delta E_p$  en fonction des vitesses de balayage pour les CV effectuées avec et sans le canal de graphène prolongé. .... 130



Figure 58 : (a) Schéma de l'électrode tel qu'utilisée pour les mesures de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ , accompagné des mesures de résistance 2 points du graphène (b) CV à 100 mV/s extraites de la Figure 56a et Figure 57a montrant la différence de potentiel et d'intensité du pic cathodique entre l'électrode avec et sans prolongement à la laque d'argent. .... 131

Figure 59 : (a) CV sur une électrode de graphène CVD de 3 mm de diamètre et (b) de 1 mm de diamètre, en présence de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  pour différentes vitesses de balayage. Les électrodes avec le nouveau motif de métallisation sont visibles dans les encarts en haut à gauche des voltampérogrammes. (c)  $\Delta E_p$  pour les différentes vitesses de balayage des deux types d'électrodes. .... 132

Figure 60 : (a) CV sur électrode d'EG de 1 mm de diamètre, en présence de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  pour différentes vitesses de balayage. (b)  $\Delta E_p$  pour les différentes vitesses de balayage des voltampérogrammes de (a). .... 133

Figure 61 : (a) CV sur électrode de graphène CVD et (b) EG, en présence de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  pour différentes vitesses de balayage. (c)  $\Delta E_p$  pour les différentes vitesses de balayage des deux types d'électrodes. .... 134

Figure 62 : Intensités des pics cathodique et anodique des voltampérogrammes présence de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  effectués sur graphène CVD et épitaxié en fonction de la racine des vitesses de balayage. .... 135

Figure 63 : Structure chimique de l'isoproturon, du pyrrole, du polypyrrole et du polypyrrole suroxydé. .... 143

Figure 64 : (a) Electropolymérisation par chronoampérométrie 1,1 V/réf de 10 mM de pyrrole sur GCE (noir) et sur graphène (rouge) en présence d'isoproturon à 1 mM dans une solution de  $\text{LiClO}_4$  0,1 M avec 80%/20% eau/éthanol pendant 600 s. (b) Epaisseur du film de MIP calculée par la loi de Faraday en fonction du temps d'electropolymérisation à partir de la courbe de charge tirée de (a). .... 144

Figure 65 : (a) Image microscope optique du MIP/graphène après électropolymérisation par CA 1,1 V/réf et (b) mesure AFM-tapping d'un bourrelet correspondant à la zone du cercle blanc. (c) Mesure AFM-tapping à l'interface entre le MIP et le substrat de  $\text{SiO}_2$  et (d) la coupe de mesure d'épaisseur correspondant à la ligne bleue. (e) Image optique du MIP/graphène décollé et retourné après son immersion dans la solution d'extraction. .... 145

Figure 66 : (a) Electropolymérisation par CV de 10 mM de pyrrole sur GCE en présence d'isoproturon à 1 mM dans une solution de  $\text{LiClO}_4$  0,1 M avec 80%/20% eau/éthanol à 10 mV/s. En noir, de 0 à 0,9 V/réf et en rouge, de 0 à 1,4 V/réf durant 5 cycles. (b) Voltampérogramme de l'electropolymérisation par CV à 1,4 V/réf d'une électrode de graphène CVD - Encart : image au microscope optique de ce MIP/graphène après électropolymérisation. .... 147

Figure 67 : Croissance de MIP par CV sur graphène CVD. (a) Voltampérogramme de l'electropolymérisation, 3 cycles de 0 à 0,9 V/réf à 10 mV/s - Encart : image au microscope optique du MIP/graphène après électropolymérisation. (b) Voltampérogramme de l'extraction, 25 cycles de 0 à 1,5 V/réf à 100 mV/s dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M 30%/70% eau/éthanol - Encart : image optique après extraction. (c) Zoom sur le 25<sup>ème</sup> cycle de (b). .... 148

Figure 68 : Stabilité du MIP dans une solution 100% Eau (a,c) ou 100% Ethanol (b,d) pendant 90 minutes sous agitation. Image optique du MIP/GCE avant (a,b) et après (c,d) les 90 minutes. MIP/GCE électropolymérisé par CV, 5 cycles de 0 à 0,9 V/réf à 10 mV/s. ....	150
Figure 69 : Stabilité du MIP après 100 cycles d'extraction. Image optique du MIP/GCE avant (a) et après (b) CV 100 cycles d'extraction de 0 à 1,5 V/réf à 100 mV/s. MIP/GCE électropolymérisé par CV, 5 cycles de 0 à 0,9 V/réf à 10 mV/s. ....	151
Figure 70 : Electropolymérisation à différents potentiels. (a) Voltampérogrammes de la première moitié du 1 <sup>er</sup> cycle des CV d'électropolymérisation 5 cycles, à 10 mV/s pour différents potentiels allant de 0,9 V/réf à 1,4 V/réf. (b) Epaisseurs du film de MIP calculée par la loi de Faraday en fonction du potentiel d'électropolymérisation appliqué. ....	152
Figure 71 : Images au microscope optique de la surface des MIP/GCE obtenus par électropolymérisation par CV à des potentiels différents anodiques indiqués sur chaque image. ....	153
Figure 72 : Images au microscope optique du MIP/GCE avant et après 50 cycles d'extraction, à 100 mV/s, jusqu'à 1,3 V/réf (a) ou 1,5 V/réf (b). Le potentiel auquel a été électropolymérisé le MIP est noté en haut de chaque colonne. MIP/GCE électropolymérisé par CV, 5 cycles à 10 mV/s. ....	154
Figure 73 : Superposition du premier cycle d'extraction d'un MIP/graphène avec les murs d'oxydation réalisés par linear sweep voltammetry (LSV) 0,1 V/s sur électrodes de graphène et de carbone vitreux nues. Les trois mesures sont faites dans une solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M 30%/70% eau/éthanol .....	155
Figure 74 : (a) Voltampérogrammes de l'électropolymérisation par CV de 0 à 0,9 V/réf, 4 cycles à 10 mV/s et (b) de l'extraction par CV de 0 à 1,4 V/réf 25 cycles à 100 mV/s d'un MIP/graphène. (c) Image au microscope optique du MIP/graphène avant et (d) après extraction. ....	157
Figure 75 : (a) Chronopotentiogrammes 20 µA pour les GCE et 0,75 µA pour le graphène ; avec, en ligne continue, les électropolymérisations de MIP dans la solution standard (10 mM de pyrrole, 1 mM d'isoproturon, 0,1 M de LiClO <sub>4</sub> avec 80%/20% eau/éthanol) et en tirets, dans les mêmes conditions mais en absence d'isoproturon (NIP). (b) Voltampérogrammes de la première moitié du 1 <sup>er</sup> cycle d'une CV d'électropolymérisation d'un MIP à 1,4 V/réf sur GCE et d'un MIP à 0,9 V/réf sur graphène. Les pointillés bleus servent de guide pour désigner deux mêmes potentiels d'intérêt sur (a) et (b). ....	159
Figure 76 : (a) Photo d'une électrode de MIP/graphène prête à l'emploi pour la détection d'isoproturon. (b) Image au microscope optique du MIP/graphène électropolymérisé par CP 200 s, 0,75 µA correspondant à l'électrode montrée sur (a). ....	160
Figure 77 : Voltampérogramme d'extraction, CV 15 cycles à 100 mV/S, de -0,3 à 1,2 V/réf dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1M 100% eau. ....	161
Figure 78 : Schéma des différentes étapes allant de l'électropolymérisation du MIP jusqu'à la détection. CE : Contre Électrode, ET : Électrode de Travail, E <sub>réf</sub> : Électrode de référence. ....	162
Figure 79 : (a) Répétabilité des SWV de détection d'isoproturon à 5.10 <sup>-6</sup> M et SWV d'une électrode de graphène nue non fonctionnalisée préconcentrée dans les mêmes conditions. (b) SWV d'une détection d'isoproturon à 5.10 <sup>-6</sup> M et SWV après une régénération du capteur par CV 5 cycles, à 100 mV/s, de -0,3 à 1,2 V/réf dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1M 100% eau. (c) SWV d'un MIP/graphène et d'un NIP/graphène après 15 min de préconcentration dans une solution d'isoproturon à 5.10 <sup>-6</sup> M. ....	164

Figure 80 : Chronopotentiogrammes d'électropolymérisation de MIP/graphène 0,75 $\mu\text{A}$ durant 200 secondes et 1,5 $\mu\text{A}$ durant 200 secondes et 300 secondes .....	165
Figure 81 : (a) Moyennes des intensités de pics de détection pour différentes concentrations d'isoproturon. (b) Aggrandissement de l'encart noir de (a), droites d'étalonnage pour les trois conditions d'électropolymérisation (CP 0,75 $\mu\text{A}$ pendant 200 s, 1,5 $\mu\text{A}$ pendant 200 s et 1,5 $\mu\text{A}$ pendant 300 s). .....	166
Figure 82 : (a) Moyennes des intensités de pics de détection pour différentes concentrations d'isoproturon et la droite d'étalonnage associée pour le meilleur résultat de détection (condition 3). (b) Pics d'intensité d'isoproturon obtenus par SWV après 15 minutes d'incubation dans 100% Eau avec différentes concentrations d'isoproturon. ....	167
Figure 83 : (a) Epaisseurs du MIP et moyenne des intensités de détection pour $5 \cdot 10^{-6}$ M d'isoproturon en fonction des différentes conditions d'électropolymérisation. (b) Intensité de la détection de $5 \cdot 10^{-7}$ M d'isoproturon en fonction du temps d'électropolymérisation par CA d'un MIP/GCE. Figure adapté de [8]. .....	168
Figure 84 : Comparaison de la morphologie de surface d'un substrat de SiC et d'un échantillon de EG en mode tapping AFM. Images de la topographie (a) d'un substrat de SiC et (d) d'un échantillon de EG ainsi que leurs images de phase associées (b) et (e). Les coupes associées aux lignes bleues des images (a) et (d) sont montrées sur (c) et (f). Le carré rouge visible sur (d) désigne la zone étudiée sur la Figure 86.....	175
Figure 85 : Schéma des différences de hauteur engendrées par la sublimation du carbure de silicium et la formation des couches de graphène. ....	176
Figure 86 : (a) Centre de terrasse d'un échantillon de EG en mode tapping AFM, image de la topographie et (b) l'image de phase associée. (c) 4 coupes de mesure de hauteur correspondant aux 4 traits de couleur visibles sur (a). Toutes les coupes sont ramenées à la même hauteur de départ pour simplifier la lecture de la figure. ....	178
Figure 87 : (a) Schéma d'un bord de marche de EG. (b) Image de la topographie d'une marche en mode tapping AFM et (d) l'image de phase associée. (c) Coupe selon la ligne bleue visible sur (b).....	179
Figure 88 : (a) Spectre Raman du pic 2D en fonction du nombre de couches de graphène. (b) Pic 2D d'un 2LG avec en rouge le fit total et en vert les composantes Lorentziennes individuelles. Les vecteurs d'onde des phonons correspondants sont montrés sur (c). Tiré de [164], mesure faites avec un laser 514 nm.....	182
Figure 89 : (a) Image de la topographie d'un EG en mode tapping AFM. (b) Cartographie Raman de la FWHM ( $\Gamma_{2D}$ ) de la zone délimitée par le rectangle blanc visible sur (a). (c) Spectre Raman d'un 1LG et d'un 2LG tirés de la cartographie présentée en (b). (d) Les deux mêmes spectres Raman mais avec une soustraction du signal du substrat de SiC en (d). ....	183
Figure 90 : Structure de bande électronique et processus de diffusion Raman dans le 2LG en rotation. (a) Zone de Brillouin de deux couches de graphène tournées l'une par rapport à l'autre d'un angle $\theta$ et (b) l'exemple de chevauchement de deux cônes de Dirac induit par cette rotation. (c) Spectres Raman de 2LG et 1LG pour différents angles de rotation (laser de longueur d'onde 633 nm). Tiré de [221].	184

Figure 91 : (a) Image de la topographie d'un EG en mode tapping AFM et (b) son image de phase associée. Cartographie Raman (c) de  $A_G/A_G^{HOPG}$ , (d) de  $I_{2D}/I_G$  et (e) de FWHM ( $\Gamma_{2D}$ ) de la zone délimitée par le rectangle en pointillé noir visible sur (a) et (b)..... 185

Figure 92 : (a) Image au microscope optique d'une électrode de EG métallisée et lithographiée. Les pointillés noirs délimitent les surfaces couvertes par du graphène. Le carré rouge sert de repère pour situer l'emplacement des images AFM. (b) Image AFM de la topographie d'une électrode de EG à l'interface entre le graphène et le substrat et (c) son image de phase associée. .... 187

Figure 93 : Exemple d'un l'échantillon de graphène sur SiC (a) Superposition d'une cartographie Raman et de l'image de phase AFM montrée sur la Figure 92. (b) Cartographie Raman de  $A_G/A_G^{HOPG}$  de l'électrode d'EG montrée sur la Figure 92. (c) Spectres Raman des trois types de zones visibles sur la cartographie Raman et tirés des emplacements des croix de la même couleur visible sur (a). ..... 188

Figure 94 : Croissance de MIP par CV sur graphène épitaxié. Voltampérogramme de l'électropolymérisation, 5 cycles de 0 à 0,9 V/réf à 10 mV/s. .... 189

Figure 95 : (a) Image topographique AFM d'une électrode de EG avant électropolymérisation. (b) Image topographique AFM de la même zone après 1 cycle et (c) après 5 cycles d'électropolymérisation. Ces images sont réalisées au même endroit que les caractérisations de la Figure 93. .... 189

Figure 96 : (a) Image AFM du MIP sur EG après un cycle d'électropolymérisation. (b) Zoom sur un bord de marche de SiC. (c) Histogramme des hauteurs moyennes mesurées sur les quatres zones identifiées sur (b). .... 190

Figure 97 : Voltampérogramme d'extraction, CV 25 cycles, de -0,4 à 1,5 V/réf dans  $H_2SO_4$  0,1M 70% éthanol 30% eau à 100 mV/s. .... 191

Figure 98 : Image au microscope optique de l'électrode de graphène épitaxié (a) après 1 cycle d'électropolymérisation, (b) après 5 cycles d'électropolymérisation et (c) après 25 cycles d'extraction. (d) Image topographique AFM du MIP/EG à l'interface entre l'électrode et le substrat. (e) Coupe AFM le long des deux traits (rouge et bleu) visibles sur (d). .... 192

Figure 99 : Image au microscope optique de l'électrode de graphène épitaxié (a) après 5 cycles et (b) après 25 cycles d'extraction. Les flèches servent de repères pour désigner deux marches de SiC. (c) Exemple du même résultat pour une autre électrode d'EG. .... 193

Figure 100 : Représentation d'un plan de graphène avec une lacune d'un atome de carbone. Adapté de [227]. .... 195

Figure 101 : noir : spectre Raman d'un échantillon de graphène CVD sur Si/SiO<sub>2</sub>. Rouge et bleu : spectres Raman de graphène épitaxié tirés de la cartographie de la Figure 91, avec respectivement le  $A_G$  le plus faible et le plus élevé. Vert et rose, les mêmes spectres mais avec le signal du substrat de SiC soustrait selon les méthodes de [222]. Les intensités des spectres ne sont comparables qu'entre les spectres de EG. .... 199

Figure 102 : (a) Corrélation entre la position de la bande G ( $\omega_G$ ) et la bande 2D ( $\omega_{2D}$ ) des spectres d'une cartographie Raman d'un échantillon d'EG. Chaque point est extrait de la cartographie de  $A_G/A_G^{HOPG}$  visible sur (b) et possède une couleur représentant sa valeur de  $A_G/A_G^{HOPG}$ . La ligne bleue représente une prédiction de ( $\omega_G$  ;  $\omega_{2D}$ ) pour le graphène neutre sous une contrainte uniaxiale orientée de manière aléatoire. La ligne verte est une moyenne des valeurs expérimentales ( $\omega_G$  ;  $\omega_{2D}$ ) pour un graphène sans

contrainte avec une densité variable de trous et d'électrons. Le point rouge représente les fréquences intrinsèques de  $\omega_G$  et  $\omega_{2D}$  pour un graphène non affecté par une contrainte ou des charges excédentaires ( $1581,6 \text{ cm}^{-1}$ ;  $2676,9 \text{ cm}^{-1}$ ). Les droites sont tirées des travaux de Lee et al. [240]. Sur les côté, les histogrammes représentent le pourcentage de spectres correspondant à du 1LG ou FLG pour chaque  $\text{cm}^{-1}$ ..... 201

Figure 103 : (a) Image topographique KPFM de la surface d'EG en bord de marches et (b) l'image de potentiel de surface correspondante. (c) cartographie Raman de  $A_G/A_G^{\text{HOPG}}$  sur la même zone. La ligne bleue sert de repère pour les mesures de la Figure 104. La flèche bleue sur (a) sert de repère pour le sens de lecture de la Figure 104. .... 203

Figure 104 : (a) Superposition du potentiel de surface KPFM et du  $A_G/A_G^{\text{HOPG}}$  Raman le long de la ligne bleue visible sur la Figure 103. (b) Spectres Raman extraits des mesures de (a) pour les valeurs de  $A_G/A_G^{\text{HOPG}}$  égales à 0,035 (noir), 0,05 (rouge) et 0,075 (bleu). (c) Zoom sur la bande 2D des spectres de (b). .... 203

Figure 105 : (a) Illustration d'un empilement turbostratique et Bernal (AB) de graphène [245]. (b) Bande 2D du spectre Raman d'un 1LG (noir), d'un 2LG turbostratique (bleu) et d'un 2LG Bernal (rouge) [45]. (c) Spectres Raman de 1LG et 2LG (turbostratique) obtenus par Güell et al. [233] dans le cas de leurs échantillons. (d) Bande 2D des spectres Raman de 1LG, 2LG et 3LG dans le cas d'un empilement Bernal [219]. .... 205

Figure 106 : (a) Schéma d'une surface d'EG avec en pointillés noirs la surface d'une ultramicroélectrode (UME). (b) Photo d'une UME en or avec un encart montrant la pointe de l'électrode étirée. (c) Photo du dispositif de mesure SECM. .... 206

Figure 107 : (a) Schéma du fonctionnement d'une mesure SECM avec des courbes d'approche typiques. Tiré de [247]. (b) Courbe d'approche d'une surface d'EG avec une UME de  $10 \mu\text{m}$  et (c) de  $3 \mu\text{m}$  dans une solution aqueuse de ruthénium  $2,5 \text{ mM}$  et  $\text{KCl } 0,1 \text{ M}$ . .... 207

Figure 108 : Mesures SECM de la surface d'EG. (a) et (b) pour une sonde ruthénium avec une UME de  $\varnothing = 10 \mu\text{m}$ . (c) et (d) pour une sonde ferrocène avec une UME de  $\varnothing = 3 \mu\text{m}$ . (a,b) et (c,d) sont réalisées dans les mêmes conditions mais sur des zones différentes. .... 208

Figure 109 : MIP/graphène épitaxié, SWV de détection d'isoproturon à  $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  (en rouge) et  $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  (en bleu). Les voltampérogrammes sont superposés avec une SWV (en pointillés noirs) après les 25 cycles d'extraction, de  $-0,4$  à  $1,5 \text{ V/réf}$  à  $100 \text{ mV/s}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ M}$   $70\%$  éthanol  $30\%$  eau. .... 211

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Capteurs électrochimiques pour la détection de l'isoproturon. GCE : Electrode de carbone vitreux, MIP : polymère à empreintes moléculaires, MWCNTs : Nanotube de carbone multi-parois. rGO : Reduced Graphene Oxide.....	33
Tableau 2 : Capteurs électrochimiques à base de MIP-PPy avec du LiClO <sub>4</sub> comme dopant. GCE : électrode de carbone vitreux, GO : Oxyde de graphène, MWCNTs : Nanotube de carbone multi-parois. ....	65
Tableau 3 : Etat de l'art de la polymérisation sur FLG. GCE : électrode de carbone vitreux, 1LG-CVD : Monocouche de graphène obtenue par dépôt chimique en phase vapeur.....	68
Tableau 4 : Récapitulatif de l'utilisation des différentes techniques d'analyse électrochimique .....	97
Tableau 5 : Mesure de résistivité VdP avant et après dissolution du PMMA.....	109
Tableau 6 : Calculs des surfaces électrochimiquement actives pour les deux types de graphène. Calculés à partir des <i>ippred</i> ou <i>ippox</i> .....	136
Tableau 7 : Compilation des résultats de caractérisations obtenus sur graphène CVD et épitaxié au cours de cette étude. ....	137
Tableau 8 : Tableau des performances de détection des MIP électropolymérisés par CP en fonction de leurs conditions de croissance. ....	167
Tableau 9 : Comparaison de la norme de qualité environnementale des eaux de surfaces fixée par la directive-cadre sur l'eau (DCE) européenne en 2013 pour l'isoproturon [1] avec la LOD et LOQ de notre capteur MIP/graphène. ....	169
Tableau 10 : Comparaison de la sensibilité des capteurs MIP isoproturon pour les différents matériaux d'électrode. ....	169
Tableau 11 : Comparaison des détections d'isoproturon à 5.10 <sup>-6</sup> M sur graphène CVD et graphène épitaxié. ....	212

## Liste des abréviations

1LG	One Layer Graphene (graphène monocouche)
2LG	Two Layers Graphene (graphène bicouche)
3LG	Three Layers Graphene (graphène tricouche)
BL	Buffer Layer (couche tampon)
CA	Chronoampérométrie
CP	Chronopotentiométrie
CV	Cyclic Voltammetry (voltampérométrie cyclique)
CVD	Chemical Vapor Deposition (dépôt chimique en phase vapeur)
DCE	Directive-Cadre sur l'Eau
EG	Epitaxial Graphene (graphène épitaxié)
FET	Field Effect Transistor (transistor à effet de champ)
FLG	Few Layer Graphene (graphène à faible nombre de couches)
GCE	Glassy Carbon Electrode (électrode de carbone vitreux)
HMDS	Hexaméthylidisilazane
HOPG	Highly Oriented Pyrolytic Graphite (graphite pyrolytique hautement orienté)
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography (chromatographie en phase liquide à haute performance)
LSV	Linear Sweep Voltammetry (voltampérométrie à balayage linéaire)
MIP	Molecularly Imprinted Polymer (polymère à empreintes moléculaires)
MIP/GCE	Polymère à empreintes moléculaires sur électrode de carbone vitreux
MIP/Graphene	Polymère à empreintes moléculaires sur électrode de graphène
MLG	Multi-Layer Graphene (Graphène multicouche)
NIP	Non-molecularly Imprinted Polymer (polymère sans empreintes moléculaires)
PC	Polymère Conducteur
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
PPy	Polypyrrole
Py	Pyrrole
rGO	Reduced Graphene Oxide (oxyde de graphène réduit)
SECCM	Scanning ElectroChemical Cell Microscopy (microscopie cellulaire électrochimique à balayage)
SECM	Scanning ElectroChemical Microscopy (microscopie électrochimique à balayage)
SWV	Squarewave Voltammetry (Voltampérométrie à ondes carrées)
UME	Ultramicroélectrode
VdP	Van der Pauw

# **Introduction générale**



Les micropolluants, composés chimiques présents à des concentrations extrêmement faibles dans les milieux aquatiques, suscitent une préoccupation croissante en raison de leurs impacts potentiels sur l'environnement et la santé humaine. Parmi ces substances se trouvent des résidus de produits pharmaceutiques, des pesticides, des métaux lourds, des perturbateurs endocriniens, etc. Malgré leurs faibles concentrations, les micropolluants peuvent provoquer des effets toxiques sur les organismes aquatiques et, par conséquent, perturber les écosystèmes et les chaînes alimentaires.

La directive-cadre sur l'eau (DCE) européenne vise à atteindre un bon état écologique et chimique des milieux aquatiques [1]. Pour surveiller les différentes catégories d'eau, des réseaux de mesure ont été développés. Cependant, les contrôles de la qualité de l'eau nécessitent des équipements lourds, et les résultats ne sont disponibles que plusieurs jours après les prélèvements sur site. Dans ce contexte, il est pertinent de disposer d'outils de mesures rapides et faciles à utiliser sur le terrain pour garantir l'acquisition de données à haute fréquence spatio-temporelle [2]. Les capteurs électrochimiques répondent à ces exigences, ils sont faciles à mettre en œuvre et nécessitent un équipement simple pouvant rester sur site. Ils peuvent également être miniaturisés et produits à faible coût. Pour rendre les capteurs sélectifs, on utilise généralement la fonctionnalisation des matériaux d'électrodes, ce qui augmente la sélectivité vis-à-vis du polluant ciblé et améliore la sensibilité grâce à un effet de préconcentration. Un large panel de matériaux d'électrodes est étudié, incluant des métaux et alliages, des nanoparticules métalliques, des matériaux composites, et des carbones. Pour la détection de polluants organiques avec un signal d'oxydation à potentiel anodique élevé, les matériaux carbonés sont les plus appropriés car ils sont non toxiques et chimiquement inertes.

La fonctionnalisation des électrodes nécessite une couche fonctionnelle adhérente et inerte. Les polymères à empreintes moléculaires (MIP) électropolymérisés répondent à ces exigences [3]. Les MIP sont électrodéposés en présence du polluant cible, ce qui leur confère une forte affinité pour ce dernier grâce à la forme des cavités et aux interactions préférentielles du MIP. Le défi scientifique consiste à effectuer une électropolymérisation sur un graphène proche de l'idéalité, une méthode de fonctionnalisation particulièrement intéressante pour le développement de capteurs électrochimiques.

Malgré de nombreuses études présentant des capteurs sensibles et sélectifs en conditions de laboratoire, des obstacles subsistent pour leur développement. Ces obstacles sont liés à la complexité chimique et biologique des milieux, à la robustesse et à la fiabilité des dispositifs qui doivent résister aux agressions et nécessiter une régénération *in-situ*, ainsi qu'au coût, qui doit rester bas pour permettre un déploiement à grande échelle. Un autre défi est la diversité des micropolluants prioritaires et leurs propriétés chimiques variées, rendant la

détection globale difficile et nécessitant souvent une approche spécifique pour chaque polluant.

C'est dans ce contexte que le projet ANR-20-CE04-0011 MIGRASENS a été initié. Le challenge est de développer un réseau de capteurs micrométriques de type Lab-on-Chip pour la détection d'un large spectre de micropolluants prioritaires ou émergents dans les eaux. L'innovation de ce projet réside dans l'utilisation du graphène, à la fois comme plateforme conductrice du Lab-on-Chip et comme électrode sensible du capteur, qui devient sélectif après fonctionnalisation par électropolymérisation de polymères à empreintes moléculaires (MIP).

Pour atteindre ces objectifs, le projet repose sur un consortium scientifique réunissant deux laboratoires et une entreprise. Le projet bénéficie de l'expertise scientifique de deux laboratoires académiques : le laboratoire Charles Coulomb (L2C), spécialisé dans les méthodes de production, de mise en œuvre et de caractérisation du graphène [4], [5], et le laboratoire Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures (ICMN), expert en fonctionnalisation électrochimique des carbones et développement de capteurs pour les milieux aqueux [6], [7], [8]. Ce projet est également mené en partenariat avec l'entreprise Annealsys, implantée à Montpellier, spécialisée dans le développement et la fabrication de fours à haute température ainsi que dans la production de graphène par dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

En ce qui concerne le matériau des électrodes, le graphène apparaît comme un candidat idéal. Les attentes générées autour de ce matériau sont importantes dans de nombreux domaines applicatifs comme l'électronique, l'énergie mais aussi dans des domaines de recherche plus fondamentaux comme la physique quantique. Ces dernières années, de nombreuses études ont été publiées sur le développement des applications à base de graphène dans le domaine de l'environnement, notamment pour les capteurs [9], [10].

Le développement de capteurs électrochimiques couplant le graphène comme matériau d'électrode et une couche fonctionnelle de MIP s'inscrit dans cette tendance. Le graphène est un matériau conducteur et chimiquement inerte, pouvant être produit par différentes méthodes transposables à l'échelle industrielle. De plus, le graphène peut être photolithographié pour former des pistes de taille micrométrique, qui peuvent être adaptées à l'application visée par diverses techniques de modification de surface, comme la croissance de MIP. Bien que la littérature présente abondamment des capteurs électrochimiques se présentant comme des MIP sur graphène [11], ces derniers sont sous des formes pulvérulentes très désordonnées et avec des propriétés éloignées de celles d'une monocouche d'atome de carbone. Dans notre cas, nous désignons le « graphène » comme un feuillet monoatomique de carbone. La fonctionnalisation par des MIP de ce type de

graphène reste un domaine inexploré dont la thèse, ici présentée, cherche à apporter des premiers résultats avec pour preuve de concept la détection électrochimique d'un pesticide : l'isoproturon [8]. Les travaux sont décrits dans ce manuscrit, divisé en cinq parties :

Le **Chapitre 1** porte sur l'état de l'art des connaissances scientifiques dans les différents domaines abordés durant cette thèse. Il commence par une introduction sur l'importance de la qualité de l'eau, avec un focus sur le polluant ciblé par cette étude : l'isoproturon. Puis, une présentation générale sur le graphène, ses propriétés, ses méthodes de synthèse et ses applications est proposée. Les capteurs électrochimiques sont ensuite présentés, en mettant l'accent sur la fonctionnalisation par des polymères conducteurs, et plus précisément, par la synthèse de MIP. Le chapitre se termine par une présentation des capteurs électrochimiques couplant graphène et MIP pour la détection de polluants dans les milieux aqueux.

Le **Chapitre 2** présente les techniques expérimentales qui ont permis de réaliser ces travaux de thèse. Les trois axes principaux y sont décrits : la croissance des échantillons de graphène, les techniques de caractérisation de ces échantillons et les différentes méthodes électrochimiques utilisées.

Le **Chapitre 3** décrit le développement et la caractérisation des électrodes en graphène CVD et épitaxié. La méthode de transfert du graphène CVD y est exposée, ainsi que les différentes étapes de mise en œuvre des électrodes par photolithographie permettant d'obtenir des électrodes en graphène. Une étude des propriétés électriques et électrochimiques de ces échantillons est ensuite réalisée.

Le **chapitre 4** présente la croissance de MIP sur électrode de graphène CVD dans le but de réaliser un capteur électrochimique sélectif à l'isoproturon. Pour obtenir un tel capteur, il a fallu mener une étude de la stabilité du MIP sur carbone vitreux, dont les résultats ont permis de déterminer les paramètres de croissance du MIP sur graphène. Après une première optimisation, les détections d'isoproturon réalisées et l'évaluation des performances analytiques de notre capteur y sont aussi exposées.

Le **chapitre 5** clôture cette thèse avec une étude de l'électropolymérisation de MIP sur graphène épitaxié. La morphologie particulière du graphène épitaxié sur carbure de silicium y est décrite, avec une étude couplant microscopie à champ proche et spectroscopie Raman pour identifier les zones de graphène multicouches. La croissance du MIP étant hétérogène sur la surface de ce type de graphène, les résultats obtenus ont conduit à une étude des propriétés locales du graphène épitaxié.

En conclusion, cette thèse explore de manière approfondie le développement et l'optimisation de capteurs électrochimiques basés sur le couplage MIP/graphène pour la détection de micropolluants dans les milieux aqueux. Les travaux effectués ouvrent la voie à des applications innovantes et prometteuses dans le domaine de la surveillance environnementale, tout en posant les bases pour de futures recherches et développements dans ce domaine.



# Chapitre 1 : État de l'art

# 1. Qualité de l'eau et micropolluants

## 1.1. Qualité de l'eau

### 1.1.1. Généralités

L'Europe, et notamment la France, fait face à des défis croissants en matière de surveillance et de réduction des pesticides dans les ressources en eau. La détection des polluants dans les eaux est devenue une priorité majeure dans un contexte où l'impact des produits chimiques sur la santé humaine et l'environnement est de plus en plus préoccupant. Pour répondre à cette problématique, l'Union européenne a adopté une série de mesures et de directives visant à réglementer l'utilisation des pesticides et à surveiller leur présence dans les écosystèmes aquatiques. Le plan Ecophyto, initié par la France en 2008 [12], illustre l'engagement du pays à réduire l'utilisation des produits phytosanitaires de manière significative. Ce plan ambitieux vise à diminuer de moitié l'usage des pesticides d'ici 2025, en promouvant des pratiques agricoles plus durables et en encourageant l'innovation dans le domaine de la protection des cultures. Parallèlement, l'initiative européenne du Green Deal [13] offre un cadre stratégique pour opérer une transition vers une économie circulaire et écologique, où la protection de l'eau contre les polluants chimiques joue un rôle central. Toutefois, ces mesures françaises et européennes se voient ralenties voire abandonnées d'année en année. Le plan Ecophyto 2+, acté en 2018, repoussant les objectifs de la France à 2030 s'est vu « mis en pause » en février 2024 [14]. Quelques jours plus tard, la Commission européenne annonçait le retrait du règlement sur les pesticides qui était l'un des axes majeurs de la feuille de route du Green Deal [15]. Dans un même temps, début 2024, le grand public apprenait que de nombreuses eaux de source, réputées pour leur haute qualité, faisaient l'objet de traitement par des techniques de purification car celles-ci se trouveraient être contaminées depuis plusieurs années [16]. La surveillance efficace des pesticides dans les sources d'eau potable et les écosystèmes aquatiques reste donc un défi majeur. Cela demande la possibilité de surveiller, *in situ* et à haute fréquence temporelle, la présence de micropolluants, dont l'importance ne cesse de croître, et nécessite le développement de nouvelles générations de capteurs.

### 1.1.2. Polluants de l'eau et réglementation

La directive-cadre sur l'eau (DCE) est la directive de l'Union européenne adoptée en 2000 qui établit un cadre pour une politique globale dans le domaine de l'eau [1]. Cette directive stipule notamment que les Etats membres doivent établir des programmes de surveillance de l'état des eaux de surfaces, afin de fournir une image complète de la qualité de l'eau en Europe. La DCE fixe une liste de substances prioritaires pour lesquelles des normes de qualité environnementales (NQE), se traduisant par des limites de concentration des espèces à ne pas dépasser (concentration moyenne annuelle et concentration maximale admissible), doivent être atteints. Cette liste de polluants prioritaires regroupe des pesticides, des métaux lourds, des polluants industriels, des hydrocarbures aromatiques polycycliques, etc. Cette thèse se concentre sur le développement d'un capteur visant la détection de l'un de ces polluants : l'isoproturon.

## 1.2. Isoproturon

L'isoproturon (3-(4-isopropylphényl)-1,1-diméthylurée) (Figure 1), est un herbicide sélectif largement utilisé dans l'agriculture pour contrôler la croissance des végétaux entrant en concurrence avec les cultures. Il agit en inhibant la photosynthèse et le développement des plantes cibles, principalement en perturbant la synthèse des acides aminés essentiels [17]. Son utilisation intensive a entraîné la contamination des eaux de surface et des eaux souterraines [18], ce qui a conduit à son interdiction en Europe en 2016 [19]. Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), l'isoproturon s'est révélé dangereux pour le système hépatique et semble être un promoteur de tumeurs [20]. En conséquence, en 2013, l'Union européenne a classé l'isoproturon dans la DCE comme un micropolluant prioritaire et a réglementé sa concentration maximale moyenne annuelle à 0,3 µg/L et sa concentration maximale admissible à 1,0 µg/L [1]. L'isoproturon est un solide incolore et inodore, peu soluble dans l'eau (70 mg/L à 20 °C) mais soluble dans la plupart des solvants organiques [21]. L'isoproturon se dégrade principalement par photodégradation lorsqu'il est exposé à la lumière du soleil, bien que cela soit partiel et produise parfois des métabolites plus toxiques. La principale voie de dégradation est microbienne dans les sols. La dégradation chimique est généralement stable sous des conditions modérées de température et de pH (4-10), et des métabolites peuvent persister dans les environnements souterrains [22]. À 25 °C, son temps de demi-vie dans l'eau est de 1210 jours à pH 5, 1560 jours à pH 7 et 540 jours à pH 9 [23].



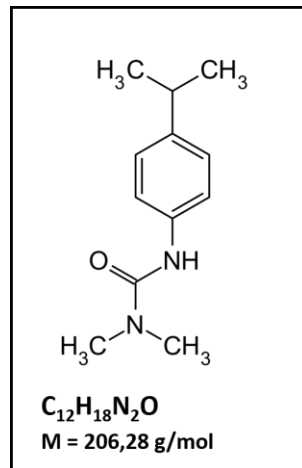


Figure 1 : Structure de l'isoproturon

Les méthodes d'analyse par chromatographie sont couramment utilisées pour détecter l'isoproturon dans les échantillons environnementaux. Elles permettent de détecter des espèces chimiques à de très faibles concentrations. La chromatographie en phase liquide à haute performance couplée à des détecteurs UV ou à de la spectrométrie de masse (HPLC-UV ou HPLC-MS) sont les méthodes les plus utilisées, atteignant largement les normes fixées par la DCE et permettant d'atteindre des limites de détection (LOD) inférieures à une vingtaine de ng/L [24]. Malgré leur sensibilité remarquable, les méthodes d'analyse par chromatographie sont coûteuses et difficiles à appliquer pour la surveillance de la qualité de l'eau. Elles exigent des prélèvements sur le terrain suivis d'une analyse en laboratoire. De nouvelles techniques sont donc mises au point pour répondre au besoin d'un suivi, en temps réel et *in-situ*, de la concentration d'isoproturon dans les eaux. Parmi toutes les techniques conventionnelles, l'analyse électrochimique est l'une des approches les plus adaptées, grâce à son faible coût, sa simplicité de mise en œuvre et ses performances élevées pour la détection de polluants à faible concentration [25], [26]. Le Tableau 1 regroupe les différents capteurs électrochimiques pour la détection de l'isoproturon présents dans la littérature. Les limites de détection vont de 0,1 à 0,0028  $\mu\text{M}$  pour le plus performant. Parmi ces travaux, seuls ceux de Sadriu *et al.* [8] utilisent une fonctionnalisation de surface pour être sélectifs à la molécule cible. Ces travaux, réalisés au sein du laboratoire ICMN, conduisent à des performances de détection grâce à une fonctionnalisation par un polymère à empreintes moléculaires (MIP) qui permet une préconcentration sélective de l'isoproturon à la surface de l'électrode. Plus de détails sur cette méthode seront donnés dans la partie 3.2 de ce chapitre.

Tableau 1 : Capteurs électrochimiques pour la détection de l'isoproturon. GCE : Electrode de carbone vitreux, MIP : polymère à empreintes moléculaires, MWCNTs : Nanotube de carbone multi-parois. rGO : Reduced Graphene Oxide

Electrode	Gamme de linéarité	LOD	Référence
Électrode de carbone modifiée au graphène	0,02 – 48,5 M	0,1 µM	[8]
GCE - MIP	0 – 0,1 µM	0,0028 µM	[8]
GO-MWCNTs-COOH/GCE	0,3 – 15 µM	0,1 µM	[29]
NiO/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /rGO	0,009 – 30 µM	0,005 µM	[30]
MIL-101(Cr)/GCE	0,25 – 2,5 µM	0,015 µM	[31]
Graphitized multi-walled carbon nanotubes & poudre de noir de carbone/GCE	0,7 – 30 µM	0,1653 µM	[32]

Comme montré dans le Tableau 1, de toutes les méthodes développées pour la détection de l'isoproturon, l'utilisation d'un MIP est celle donnant les meilleurs résultats. C'est avec l'objectif d'amener cette technologie de MIP du laboratoire vers des détections *in-situ* que le projet ANRMIGRASENS, dans lequel s'inscrivent ces travaux de thèse, a été mis en place.

## 2. Le graphène

Les performances de détection déjà obtenues sur GCE [8] pourraient susciter des interrogations quant à l'intérêt de choisir une nouvelle plateforme de croissance pour les MIP. Premièrement, le carbone vitreux ne permet pas une application simple de détection *in situ* en tant que réseau de microcapteurs. Les propriétés physiques intrinsèques du carbone vitreux ne permettent que très peu de liberté quant à la modification de sa forme, en raison de sa fragilité et sa tendance à se fissurer, rendant la miniaturisation des dispositifs très complexe. Le graphène peut être mis en forme, notamment par photolithographie, pour créer un réseau micrométrique et donc répondre aux besoins de capteurs *lab-on-chip*. Deuxièmement, d'un point de vue fondamental, le graphène est un matériau récent dont les propriétés prometteuses restent largement à explorer, notamment dans le domaine de l'électrochimie. C'est pourquoi nous avons entrepris d'étudier la polymérisation sur graphène monocouche.

## 2.1. Généralités sur le graphène

Le graphène est un allotrope du carbone qui a suscité un intérêt scientifique intense depuis sa découverte en 2004 [33], aboutissant même à l'attribution du prix Nobel de physique en 2010 à Andre Geim et Konstantin Novoselov. Le graphène est un matériau cristallin composé d'atomes de carbone disposés en une seule couche hexagonale, formant ainsi une structure en nid d'abeille. Il se distingue par son exceptionnelle conductivité électrique et thermique, sa robustesse mécanique et sa transparence optique [34], [35], [36]. Ce matériau possède également une bande de valence et une bande de conduction qui se rejoignent en un point unique appelé le point de Dirac, conférant ainsi au graphène des propriétés électroniques remarquables. Sa structure atomique, combinée à ses caractéristiques uniques en fait un candidat prometteur pour une multitude d'applications, allant de l'électronique ultra-rapide aux matériaux composites ultralégers. Cette découverte a ouvert de nouvelles perspectives dans le domaine de la recherche sur les matériaux et les nouvelles technologies [37].

Dans cette partie, nous allons donc présenter succinctement les propriétés fondamentales du graphène afin d'avoir une vue d'ensemble sur ses caractéristiques. Ensuite, nous présenterons les différentes méthodes de synthèse du graphène utilisées à ce jour. Pour terminer, une présentation du champ d'application du graphène dans le domaine des capteurs sera faite dans le but de situer vis-à-vis de la littérature le capteur électrochimique à base de graphène visé dans cette thèse.

### 2.1.1. Structure de bande du graphène

Le graphène étant une monocouche d'atomes de carbone disposés en nid d'abeille, il présente donc un arrangement hexagonal dans le plan. Le réseau de Bravais du cristal est formé de deux atomes de carbone (A et B) formant les sous-réseaux équivalents montrés sur la Figure 2a. Les deux vecteurs du réseau sont définis tel que :

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}); \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3});$$

Où  $a$  désigne la longueur de la liaison carbone-carbone qui vaut approximativement 1,42 Å [38]. Les deux vecteurs du réseau réciproque sont alors définis par :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}); \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3});$$

La zone de Brillouin correspondante est visible sur la Figure 2b. Les principaux points d'intérêt sont : le point  $\Gamma$  au centre de la zone de Brillouin, le point M au milieu des segments

de l'hexagone et les deux points K et K' aux sommets de l'hexagone, aussi appelés points de Dirac. Les coordonnées des différents points sont données comme suit :

$$\Gamma = (0,0), K = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right), K' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right), M = \left(\frac{2\pi}{3a}, 0\right)$$

Chaque atome du sous-réseau A est entouré par trois atomes du sous-réseau B et réciproquement pour les atomes B. La position des trois atomes voisins est ainsi donnée par les vecteurs suivants :

$$\vec{\delta}_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}), \vec{\delta}_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}), \vec{\delta}_3 = a(-1, 0)$$

Un atome de carbone seul possède quatre électrons de valence de configuration électronique  $2s^2 2p^2$ . Dans le cas du graphène, chaque atome de carbone forme trois liaisons covalentes avec les atomes voisins résultant du recouvrement de l'orbitale 2s avec les orbitales  $2p_x$  et  $2p_y$  et formant alors trois orbitales hybridées  $sp^2$ . Par conséquent, les liaisons fortes sigma ( $\sigma$ ), toutes situées dans le même plan, assurent la stabilité de la structure hexagonale du graphène, constituant la bande de valence du graphène et confèrent au matériau ses propriétés mécaniques exceptionnelles. Les électrons de valence des orbitales  $2p_z$  génèrent les orbitales moléculaires de type  $\pi$  qui donnent naissance à la bande de valence du graphène. En effet, ce sont les interactions des électrons pi ( $\pi$ ) qui confèrent au graphène ses propriétés électroniques exceptionnelles, telles que la dispersion linéaire des électrons autour du point de Dirac visible sur la Figure 2c.

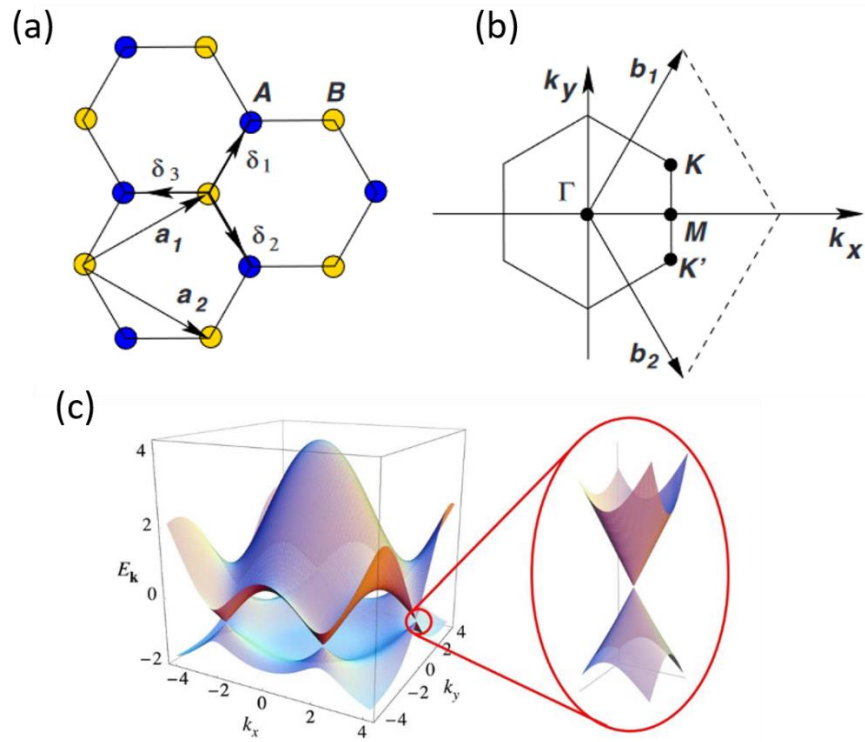


Figure 2 : (a) Structure en nid d'abeille du réseau de graphène et (b) sa zone de Brillouin associée. Les cônes de Dirac sont situés aux points  $K$  et  $K'$ . (c) Structure électronique du graphène. Les couches de valence et de conduction se touchent aux points  $K$  et  $K'$  de la zone de Brillouin. Figure adaptée de [38].

### 2.1.2. Propriétés électriques du graphène

Comme vu précédemment, la structure de bande spécifique au graphène entraîne la présence d'un point d'intérêt pour lequel les bandes de conduction et de valence se touchent : le point de neutralité de charge également appelé point de Dirac. Dans un graphène neutre (non dopé), le niveau de Fermi ( $E_F$ ) se situe au point de Dirac avec une bande de conduction entièrement vide et une bande de valence remplie. Dans cette configuration, visible sur la Figure 3b, il n'y a alors pas de porteur de charge disponible pour participer à la circulation du courant, la résistivité du graphène est alors maximale. Il se comporte donc comme un isolant. Il s'agit ici d'un cas de graphène « parfait » souvent appelé graphène intrinsèque. Cependant, dans la plupart des cas, un léger désordre structural (lacune, dopage, présence d'hétéroatome, etc.) ou par exemple une modification des conditions externes viendront apporter des porteurs de charge dans le graphène, éloignant le niveau de Fermi du point de Dirac. Lorsque le niveau de Fermi s'éloigne suffisamment du point de Dirac, que ce soit dans la bande de valence ou de conduction, un type de porteur de charge devient dominant, permettant la conduction du courant. Lorsque  $E_F$  est dans la bande de conduction (Figure 3a), le graphène sera dopé-N et si  $E_F$  est dans la bande de valence, la conduction se fera par les trous avec un dopage-P.

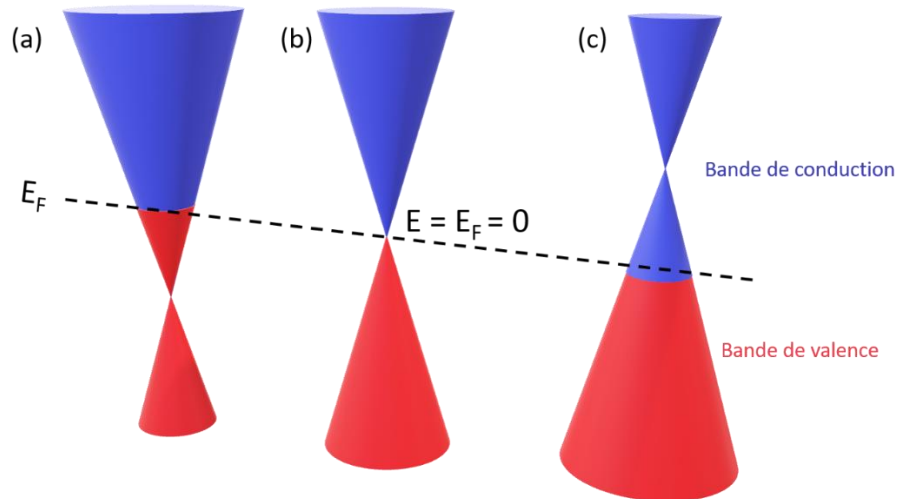


Figure 3 : Changement de la position du niveau de Fermi autour du point de Dirac. (a) La bande de conduction est peuplée par des électrons assurant la conduction. Le graphène est dopé-N ( $E_F > 0$ ). (b) Le niveau de Fermi se situe au point de Dirac ( $E_F = 0$ ) aucun porteur de charge n'est disponible, le graphène est isolant. (c) La bande de valence n'est pas entièrement remplie, la conduction est assurée par les trous. Le graphène est dopé-P ( $E_F < 0$ ).

En faisant varier la position du niveau de Fermi de part et d'autre du point de Dirac par effet d'un champ électrique appliqué et commandé par une tension de grille, il est possible de passer d'une conduction par les trous à une conduction par les électrons et donc de contrôler la conductivité du graphène. La courbe ainsi obtenue, montrée sur la Figure 4, en mesurant la résistance d'un canal de graphène en fonction de la tension de grille appliquée, est appelée courbe ambipolaire et a été réalisée pour la première fois avec du FLG (Few Layer Graphene) en 2004 par Novoselov et Geim [33].

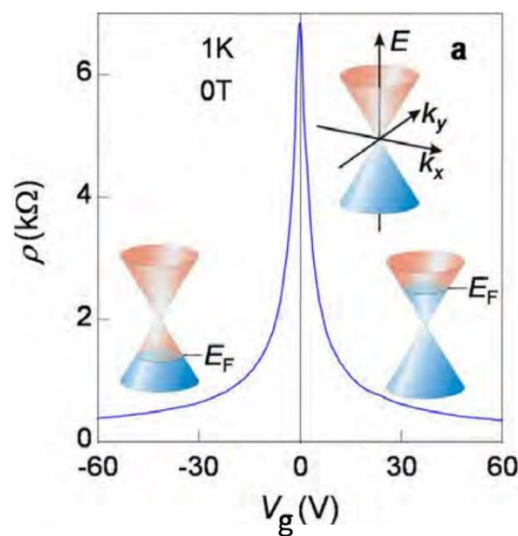


Figure 4 : Courbe ambipolaire d'un feuillet de graphène. La position de  $E_F$  autour du point de Dirac est représenté en fonction de la tension de grille  $V_g$  appliquée. Tiré de [34].

Plus de détails seront donnés dans la partie caractérisation électrique (4.2) du chapitre 3. Dans leurs travaux, ils rapportent des mesures de mobilité dans le graphène allant jusqu'à  $15\,000\text{ cm}^{-2}\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  à l'air ambiant [39] [40]. Avec des échantillons de graphène suspendu, sous vide et pour des températures proches de 5 K, réduisant grandement le désordre extrinsèque des échantillons de graphène, des mobilités allant jusqu'à  $200\,000\text{ cm}^{-2}\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  ont été atteintes [41]. Cette mobilité extrêmement élevée a suscité l'intérêt de la communauté scientifique. Notamment, beaucoup d'attentes étaient placées sur son application en tant que transistor pour la nanoélectronique. Cependant, contrairement aux transistors basés sur des semi-conducteurs, les transistors à effet de champ à base de graphène (GFETs) ne présentent pas de courant ON/OFF défini, car ils conservent une conductivité minimale au point de Dirac [42], en faisant un semi-métal. En d'autres termes, le graphène reste toujours conducteur. Son utilisation n'est donc pas possible en mode coupure (on/off) mais il peut être utilisé dans un grand nombre d'applications, telles que les biocapteurs [43] ou les transistors radiofréquence (RF Graphene) [44].

### 2.1.3. Propriétés vibrationnelles du graphène

Le graphène, en tant que matériau bidimensionnel, présente différentes propriétés vibrationnelles, décrites par ses modes de vibration optiques et acoustiques. Les modes de vibration optiques impliquent des oscillations au niveau des liaisons covalentes entre les atomes de carbone, tandis que les modes de vibration acoustiques résultent de déformations du réseau cristallin dans le plan du graphène. Les dispersions de phonons dans du graphène monocouche comprennent trois branches acoustiques et trois branches optiques. Du fait de son organisation cristalline en 2D, les modes de mouvement hors du plan sont plus faibles que ceux dans le plan longitudinal et transversal. Comme vu précédemment, la maille élémentaire du graphène contient deux atomes A et B. Les six courbes de dispersion des phonons, construites à partir de ces deux atomes, sont représentées sur la Figure 5. On retrouve les deux modes de vibrations, notés (O) pour les vibrations Optiques et (A) pour les Acoustiques qui ont chacun trois branches. Les modes Optique et Acoustique ont chacun une vibration atomique qui se produit en dehors du plan (o) et deux autres qui sont dans le plan (i). Pour finir, on distingue les vibrations se produisant dans l'axe des liaisons atomiques A-B (longitudinale L) ou perpendiculaire (T) à cette direction.

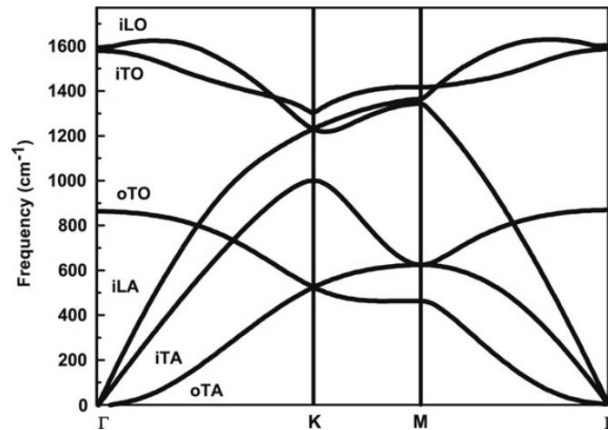


Figure 5 : Diagramme de dispersion des phonons dans le graphène montrant les différentes branches acoustiques et optiques iLO, iT0, oTO, iLA, iTA et oTA (i : in plane, o : out of plane, T : Transverse, L : Longitudinal, O : optic, A : Acoustic). Figure tirée de [45].

On observe plusieurs points importants sur le diagramme de la Figure 5. Tout d'abord, au centre de la zone de Brillouin (noté  $\Gamma$ ), on retrouve les modes optiques dans le plan iT0 et iLO qui correspondent à des vibrations opposées des atomes A et B et qui sont doublement dégénérés au point  $\Gamma$  (dans la théorie des groupes  $D_{6h}$ , il s'agit d'une représentation en deux dimensions de  $E_{2g}$ ) et sont actifs au Raman (2.1). Les deux modes de vibrations optiques ( $E_{1u}$  et  $A_{2u}$ ), eux, ne sont pas actifs au Raman. Le dernier mode de vibration au centre de zone est  $B_{2g}$ , qui est un mode acoustique non actif au Raman. On note la vibration de centre de zone, regroupant les 6 modes :  $\Gamma = A_{2u} + B_{2g} + E_{1u} + E_{2g}$  (les modes  $E_{1u} + E_{2g}$  étant doublement dégénérés) [46].

#### 2.1.4. Méthode de synthèse du graphène

Historiquement, la méthode la plus utilisée pour isoler des feuillets de graphène consiste à utiliser du ruban adhésif pour séparer mécaniquement des couches de graphène à partir de graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG - Highly Oriented Pyrolytic Graphite). Il s'agit de la technique introduite par Novoselov et Geim en 2004 [33]. La plupart des propriétés remarquables du graphène ont été démontrées sur des feuillets de graphène exfoliés. La possibilité d'isoler une monocouche d'atomes de carbone a entraîné un bond dans la recherche sur les propriétés du graphène et le développement de méthodes de synthèse du graphène, donnant lieu à une grande variété de techniques de production. Avant d'exposer les différentes techniques qui ont émergées, il est important de souligner que dans le cadre de cette thèse, le terme « graphène » désigne la monocouche d'atomes de carbone (1LG). En cas de présence de plusieurs couches, celles-ci seront désignées par 2LG (graphène bicouche), 3LG (graphène tricouche), FLG (Graphène à quelques couches (Few-Layer Graphene)) pour décrire le graphène qui contient généralement entre 4 et 10 couches de



graphène) et (Graphène multicouche (Multi-Layer Graphene) pour plusieurs couches de graphène, souvent plus de 10, mais sans limite supérieure strictement définie). Les matériaux sous forme de poudre tels que l'oxyde de graphène et les nanoplaquettes de graphène (graphene nanoplatelets) souvent désignés par « graphène » dans la littérature ne rentreront pas dans le champ de cette thèse. En ce qui concerne la production de graphène de haute qualité, deux méthodes se distinguent : le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et la sublimation du carbure de silicium (SiC). Depuis les premières synthèses de graphène, ces deux méthodes ont été développées en parallèle et comparées à l'exfoliation mécanique du graphène. La qualité d'un échantillon dépend grandement de la méthode de synthèse utilisée, nous allons donc faire un point sur ces différentes méthodes.

#### 2.1.4.1. Exfoliation mécanique

L'exfoliation mécanique, parfois appelée « méthode du Scotch », consiste à séparer les couches de carbone d'un échantillon de HOPG. Pour ce faire, un morceau de ruban adhésif est collé sur la surface d'un morceau de graphite pour ensuite être arraché afin de détacher un grand nombre de feuillets. Les feuillets ainsi obtenus sont ensuite recollés sur un ruban adhésif pour séparer à nouveau un nombre inférieur de couches. Cette opération est répétée plusieurs fois jusqu'à obtenir les monofeuillets désirés, qui sont ensuite déposés sur un substrat de SiO<sub>2</sub>/Si. Généralement, la couche de dioxyde de silicium de 90 ou 300 nm d'épaisseur est utilisée comme espaceur car il permet de rendre la visualisation du graphène possible au microscope optique. En effet, il a été montré que pour ces épaisseurs le contraste optique entre un 1LG et le substrat est maximal [47]. Ce type d'exfoliation est rendu possible par la faiblesse des liaisons van der Waals existantes entre les différents feuillets de carbone formant le graphite (quelques meV par atome de carbone [48] et fonction du type d'empilement). Les liaisons covalentes dans le plan sont beaucoup plus fortes, avec des valeurs de plusieurs eV [49]; ainsi, lors de la séparation des feuillets, le graphène conserve son intégrité cristalline, donnant des échantillons de très bonne qualité. Cependant, la forme aléatoire des domaines et leur petite taille (pas plus d'une centaine de microns) ne permettent pas une production industrielle à grande échelle. L'exfoliation mécanique demeure alors une méthode de laboratoire adaptée aux études fondamentales des propriétés du graphène, pouvant servir à des preuves concepts mais restant cantonnée principalement au domaine de la recherche.

#### 2.1.4.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur substrat métallique

Une méthode permettant d'avoir un feuillet de graphène de qualité tout en ayant une méthode de production reproductible est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD - Chemical Vapor Deposition) sur substrat métallique. Pour simplifier l'appellation de la méthode,

l'utilisation du terme « CVD » désignera toujours un dépôt sur substrat métallique dans ce manuscrit, même s'il existe d'autres méthodes de dépôts par CVD comme par exemple sur carbure de silicium. De façon générale, cette méthode consiste à déposer un matériau sous forme de film mince sur des substrats à partir d'espèces en phase vapeur par le biais de réactions chimiques. Dans le cas de la synthèse de graphène, le substrat est un matériau métallique chauffé à des températures proches de 1000 °C. Un gaz précurseur d'hydrocarbures est ensuite injecté dans la chambre de dépôt. Celui-ci va se décomposer en radicaux  $\text{CH}_y$  lors du contact avec le métal chauffé. Un exemple de synthèse est schématisé Figure 6. Ces radicaux de carbone s'auto-assemblent ensuite pour former la couche de graphène. Au cours de la réaction, le substrat métallique agit comme un catalyseur ; sa nature, son orientation cristalline, sa pureté et tous les autres paramètres intrinsèques au matériau affecteront la qualité du graphène produit. De nombreux autres facteurs influencent la qualité du dépôt, tels que l'installation du système, la configuration du réacteur, l'alimentation en gaz, les ratios de gaz, la pression, le temps de réaction, etc. [50]. Divers métaux de transition tels que le ruthénium, l'iridium, le platine, le cobalt et le plomb ont été étudiés comme catalyseur pour la production de graphène [37]. Mais, depuis la première synthèse d'un feuillet de graphène par voie CVD, de l'ordre du centimètre carré, réalisée par Li *et al.* en 2009 (sur cuivre), [51] deux catalyseurs principaux se sont démarqués : le cuivre et le nickel. Ces deux métaux sont largement disponibles, avec des coûts abordables.

Au niveau de la croissance, la différence principale entre ces deux métaux est liée au taux d'adsorption du carbone. La solubilité du carbone dans le cuivre est de 0,04% à 1000°C [52], ce qui ne laisse place qu'à une adsorption de surface puis à une réorganisation du graphène selon un processus surfacique. Cette méthode favorise la croissance de 1LG car le recouvrement de la surface par une première couche de graphène fait perdre son pouvoir catalytique au cuivre et donc inhibe la formation de couches supérieures. La solubilité du carbone dans le nickel est quant à elle de 2,03% à 1000°C [52] donnant lieu à une diffusion bien plus importante du carbone dans le substrat. Lors du refroidissement, la solubilité du carbone chute, une ségrégation se produit alors et les atomes de carbone précipitent à la surface pour former une à plusieurs couches de graphène en fonction des conditions de croissances. Les deux phénomènes de formation du graphène sont donc différents, l'un ayant lieu directement lors de l'adsorption en surface des atomes de carbone et l'autre se produisant lors du retour à température ambiante de la chambre de croissance. La croissance sur cuivre sera ici privilégiée pour obtenir du graphène monocouche avec de larges domaines. Le nickel étant généralement plutôt utilisé pour la fabrication d'échantillons de FLG. Saeed *et al.* détaillent dans leur article de revue les paramètres influençant ces croissances et les phénomènes physico-chimiques mis en œuvre [50].

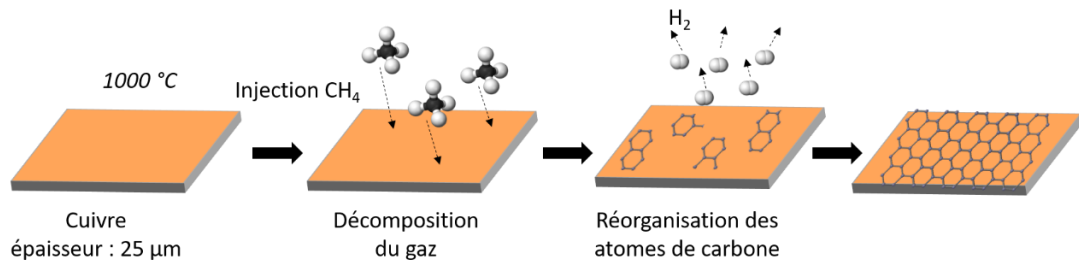


Figure 6 : Schéma de la croissance de graphène par voie CVD. Exemple pour le cas d'un substrat de cuivre et d'un gaz précurseur de CH<sub>4</sub>.

A ce jour, la croissance CVD sur cuivre est la méthode ayant montré les résultats les plus prometteurs pour la production de graphène monocouche de qualité sur de grandes surfaces, tout en gardant un faible coût, rendant son industrialisation à grande échelle possible. Cependant, un point supplémentaire doit être abordé : la synthèse du graphène a lieu sur un substrat conducteur, ce qui le rend inutilisable directement pour des mesures électriques ou électrochimiques. Un transfert sur un autre substrat doit alors être opéré (le plus souvent sur substrat SiO<sub>2</sub>/Si ce qui entraîne généralement l'introduction de défauts dans le graphène ainsi que de nombreuses contaminations de surface générées par les résines et/ou les différents solvants utilisés lors du transfert. Ce point reste le frein majeur à l'utilisation du graphène dans des dispositifs à haute performance en raison des problèmes de reproductibilité des échantillons [53]. Les méthodes de transfert existantes seront abordées plus en détail dans le chapitre 3, partie 2.1 ainsi que les choix qui ont été faits pour le transfert des échantillons utilisés dans cette thèse.

#### 2.1.4.3. Sublimation du carbure de silicium (SiC)

Pour s'affranchir du transfert des échantillons de graphène et obtenir des feuillets directement utilisables dans les dispositifs électroniques, des méthodes de croissance sur substrat isolant/semiconducteur ont aussi été étudiées. La plus utilisée pour la production de grandes surfaces de graphène est la décomposition thermique du SiC aussi appelée sublimation du carbure de silicium. On notera que d'autres méthodes sur SiC ont été étudiées, telles que de la CVD [54] ou la *Molecular Beam Epitaxy* [55] mais que ces techniques restent moins développées que la décomposition thermique du SiC [56]. La modification de la surface du SiC par sublimation est une technique ancienne ; dès 1975, les premières graphitisations de surface ont été obtenues par van Bommel *et al.*[57] mais c'est beaucoup plus tard (2008) que les premières larges surfaces de FLG ont pu être synthétisées [58], [59].

Le SiC est un composé stable, formé d'atomes de carbone et d'atomes de silicium. Peu disponible dans la nature (sous la forme de moissanite), il est synthétisé industriellement. Ses polytypes les plus utilisés sont le 6H-, 4H- et 3C-SiC dont la représentation des

empilements atomiques est visible sur la Figure 7a [60]. Quel que soit le polytype, chaque atome de Si (ou respectivement de C) est lié de façon covalente à quatre atomes voisins de C (ou respectivement de Si) dans une disposition tétraédrale. Les terminologies 6, 4 et 3 indiquent le nombre de bicouches de SiC par unité de maille et les lettres H et C désignent la présence d'une symétrie hexagonale ou cubique. Les bicouches sont composées d'un plan d'atomes de C et d'un plan d'atomes de Si d'une épaisseur totale de 0,252 nm [61].

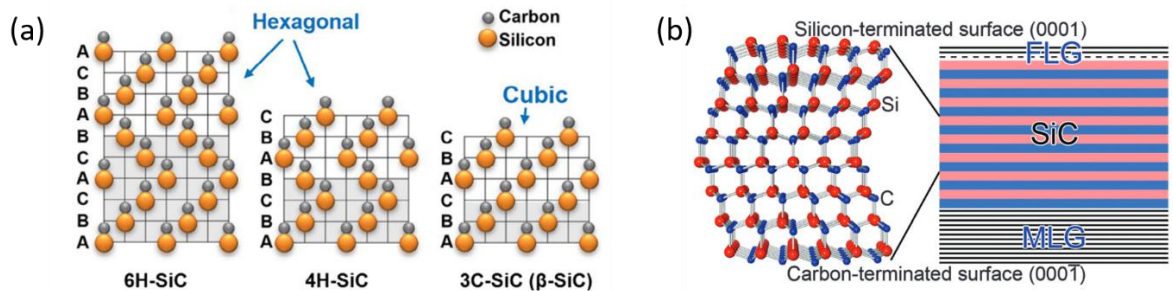


Figure 7 : Graphène épitaxié par sublimation du carbure de silicium. (a) Représentation schématique des polytypes les plus communs du SiC. La zone grise claire de chaque empilement indique le nombre de bicouches de SiC par maille du polytype. (b) Schéma d'un échantillon de graphène épitaxié et de la structure cristallographique de son substrat de 6H-SiC. La face Si (0001) est recouverte de FLG avec en pointillé le buffer layer (BF) et la face C (000 $\bar{1}$ ) est recouverte de MLG. Figure tirée de [60], [62].

Les dispositions hexagonales (6H-SiC et 4H-SiC) possèdent deux terminaisons non équivalentes, appelées « face Si », correspondant à la surface du plan (0001), et « face C » correspondant au plan (000 $\bar{1}$ ). Que ce soit pour la face Si ou la face C, le mécanisme de croissance des couches de graphène est guidé par le même processus physique : les atomes de Si se subliment, sous de hautes températures, à une vitesse plus élevée que les atomes de C dû à une pression de vapeur beaucoup plus haute pour le Si [63]. Les atomes de carbone restant alors à la surface se réorganisent en films de graphène. La croissance de graphène effectuée de cette manière est appelée « graphène épitaxié ». Les reconstructions de surface et la cinétique de croissance pour les faces Si et C sont différentes, entraînant des taux de croissance du graphène, des morphologies de croissance et des propriétés électroniques différentes [64]. Notamment, comme visible sur la Figure 7b, la face C présentera un nombre de feuillets de graphène supérieur à ceux présents sur la face Si et ne possèdera pas de couche tampon. De nombreux protocoles de croissance existent, chacun permettant d'obtenir des nombres de couches, des morphologies de surface et des propriétés électriques différentes dépendant des applications visées [59], [65], [66]. Mais de façon générale, le processus de formation du graphène comprend trois étapes successives :

Premièrement, un recuit en dessous de 1500°C entraîne une reconstruction de surface comme visible sur l'étape (1) de la Figure 8b. Les terrasses commencent à fusionner changeant leur morphologie (en termes de hauteur, de largeur et d'alignement). En même temps, la sublimation des atomes de Si débute et les atomes de C demeurant à la surface commencent à se réorganiser amorçant ainsi la formation d'une couche carbonée.

Deuxièmement, cette couche carbonée est entièrement formée, elle est nommée « couche tampon » (Buffer Layer (BL)) et possède une reconstruction de surface  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  [57], [67]. Le BL est partiellement lié au SiC, avec un atome de C sur 3 lié de manière covalente au substrat [68], [69]. La couche possède donc un fort taux d'hybridation  $sp^3$ . La représentation schématique du BL est montrée sur la Figure 8c.

Troisièmement, avec une température plus élevée ou un temps de croissance plus long, une couche additionnelle de carbone va se former sous le BL dû à la sublimation d'atomes de Si supplémentaires. Le BL va se transformer en couche de graphène (avec donc une rupture des liaisons covalentes avec les atomes de Si du substrat) et la couche de carbone qui s'est accumulée va donner un nouveau BL positionné sous la couche de graphène. Cette disposition Graphène/BL/SiC est visible sur la Figure 8c. En continuant la croissance, il est possible d'évaporer de nouvelles couches de carbone, qui à chaque fois se transformeront en BL tout en transformant le BL précédant en feuillet de graphène supplémentaire. Ce qui donnerait un échantillon de FLG.

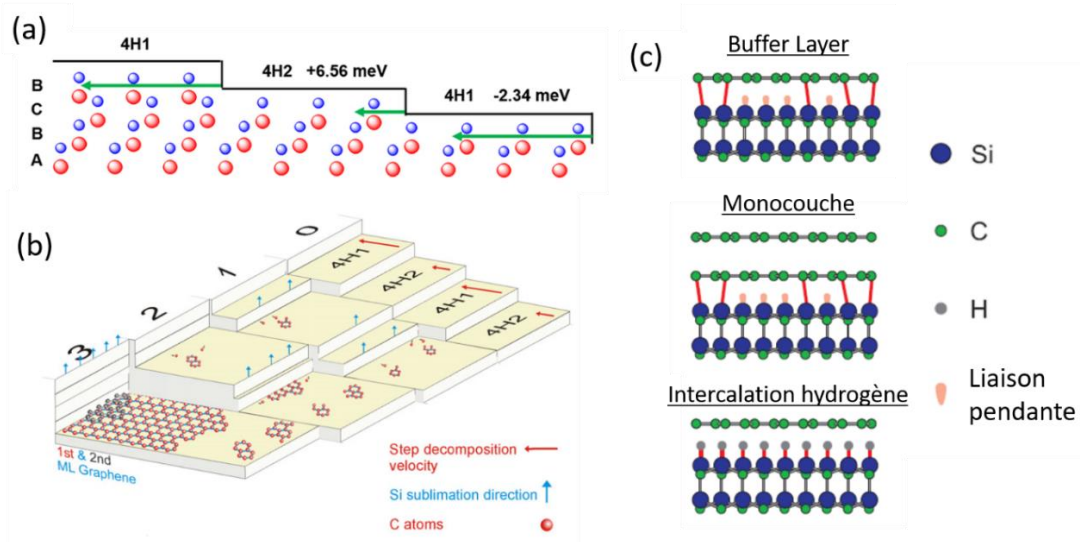


Figure 8 : Morphologie du SiC(0001) et des croissances de graphène sur celui-ci. (a) Formes de terrasses possibles sur un 4H-SiC avec leurs énergies de surface nécessaires pour la décomposition d'une marche. La longueur des flèches vertes représente la vitesse de décomposition. (b) Représentation des différentes étapes de la croissance du graphène sur 4H-SiC, avec (0) les marches de SiC avec différentes énergies de surface. (1) La sublimation des atomes de Si en bord de marche avec le début de formation d'une couche de C. (2) Le regroupement des marches de SiC et la formation de graphène en bord de marche. (3) La fusion des 4 marches de SiC, laissant place à une couche de graphène sur le centre de marche et donnant lieu à l'apparition d'une deuxième couche de graphène en bord de marche (Le BL n'est pas montré). Adapté de [70]. (c) Schéma d'un BL, d'une 1LG par croissance standard et d'une 1LG par croissance avec intercalation d'hydrogène. Figure adaptée de [69].

La présence du BL sert de guide pour la croissance des couches de graphène sur la face Si. Les couches de graphène sur SiC(0001) conservent l'ordre de rotation par rapport au BL donnant lieu à un empilement AB de type Bernal. En revanche, la croissance sur la face SiC(000 $\bar{1}$ ) ne présente pas de BL et donc pas de guidage pour la croissance des couches suivantes. La faible interaction entre les différentes couches entraîne une orientation différente des couches de graphène par rapport au substrat. Les films de FLG sur SiC(000 $\bar{1}$ ) contiennent des défauts d'empilement rotationnels, c'est-à-dire que les couches de graphène individuelles ne suivent pas l'ordre AB, ce qui donne du FLG turbostratique [68].

Dans le cas de cette thèse, le protocole utilisé pour la croissance des échantillons de graphène épitaxié se base sur les recherches précédentes faites au sein de l'équipe du Laboratoire Charles Coulomb (L2C) [4], [5], [71]. L'objet de l'étude étant la croissance de MIP sur graphène, il a été choisi de fixer un seul protocole de croissance sur les 3 années de thèse dans le but de ne pas ajouter de paramètres supplémentaires à la partie conception des électrodes. Au L2C, une étude avait notamment été menée pour développer des échantillons possédant des largeurs de marche les plus grandes possibles afin d'obtenir de larges surfaces

de 1LG graphène. De plus, des recherches se sont aussi penchées sur une méthode de recuit en présence de dihydrogène dans le but de transformer une couche de BL en « graphène suspendu » [72]. Ces deux axes ont été étudiés dans le but d'obtenir la plus haute mobilité possible au sein des échantillons de graphène. En effet la présence de hautes mobilités est souvent le premier critère recherché dans la fabrication de dispositifs électroniques tels que les transistors. Dans la littérature, plusieurs facteurs sont décrits comme étant limitants pour la mobilité du graphène épitaxié sur SiC(0001). Premièrement, la morphologie en escalier de la face extérieure du SiC (représentée sur la Figure 8a et b) influe grandement sur les propriétés électriques du graphène. Lorsque le feuillet de graphène passe d'une marche à une autre, il y a un léger décollement par rapport au substrat. Plus les marches de SiC seront hautes et plus cela entraînera une augmentation de la résistance locale [73], [74], [75]. Une anisotropie des propriétés électriques du graphène épitaxié est donc présente puisque la mobilité de l'échantillon dépendra de l'orientation de la mesure : perpendiculaire aux marches de SiC ou parallèle à celles-ci [76]. Lors de la croissance, comme montré à l'étape 3 de la Figure 8b, un début de croissance de 2LG a lieu au bord des marches. Ces 2LG seront toujours présentes si la croissance effectuée voit l'ensemble des marches entièrement couvertes de 1LG. Une augmentation de la résistance au niveau des jonctions entre 1LG et 2LG s'ajoute à celle déjà créée par la marche de SiC [75] due à une transition dans la structure électronique résultant d'une différence de dispersion d'énergie entre les 1LG et 2LG [77]. Tous ces paramètres ont poussé à optimiser les protocoles de croissance pour diminuer le nombre de marches et les rendre rectilignes.

Pour cela, la largeur des marches est contrôlée par un prétraitement montant jusqu'à 1500°C sous environnement H<sub>2</sub>/Ar entraînant une reconstruction de surface. Lors de cette reconstruction, aussi appelée « step bunching », le mouvement des atomes initié par la montée en température permet la fusion des marches de SiC, modifiant ainsi leur largeur et leur hauteur. La Figure 8a illustre ce phénomène, montrant comment les couches de SiC ayant l'énergie de surface la plus faible fusionnent avec celles dont l'énergie est plus élevée.

Le deuxième paramètre influençant grandement la mobilité du graphène épitaxié est la présence du BL sous le graphène [69]. Pour s'en affranchir, des méthodes de transformation du BL en 1LG ont été développées. Il est possible, par exemple, d'insérer des atomes d'hydrogène entre le substrat et le feuillet de carbone lors de la sublimation des atomes de Si, afin d'occuper les liaisons pendantes avec des atomes d'hydrogène et donc d'empêcher la formation de liaisons covalentes avec les atomes de carbone qui se réorganisent à la surface. Les échantillons ainsi obtenus sont représentés sur la Figure 8c. Cependant, cette étape de croissance n'étant pas encore maîtrisée au L2C, seul le step bunching a été appliqué aux croissances des échantillons de cette thèse. Plus de détails sur le choix du polytype, des

paramètres de croissance (environnement gazeux, rampes de températures, pression, etc.) seront donnés dans le chapitre 2, partie 1.2.

#### 2.1.4.4. Comparaison des différentes méthodes

Les trois méthodes de synthèse qui viennent d'être présentées ne sont pas les seules, d'autres méthodes existent. La Figure 9 proposée par Raccichini [78] résume les différents avantages et inconvénients des méthodes existantes. L'oxyde de graphène réduit (rGO) est obtenu en oxydant du graphite pour former de l'oxyde de graphène, puis cet oxyde est réduit pour obtenir du graphène. Cette méthode est avantageuse pour sa simplicité et son coût modéré, bien que le produit final puisse contenir des défauts résiduels et que le nombre de couche de graphène ne soit pas maîtrisé. L'exfoliation en phase liquide implique la dispersion du graphite dans un solvant et l'application d'une force pour séparer les couches en graphène individuel (par exemple des ultrasons), offrant une production en masse mais avec un contrôle limité sur la qualité et le nombre de couches. Bien que les produits issus de ces deux méthodes de synthèse soient appelés graphène, ils ne rentrent pas dans le champ de recherche de cette thèse car leurs propriétés sont trop éloignées d'un graphène « idéal ». Par contre, pour les voies CVD et épitaxiée sur SiC, le graphène obtenu est de très bonne qualité avec une haute pureté. La contrepartie aujourd'hui, est une production à grande échelle difficile et donc limitante pour une industrialisation. De plus, par rapport aux autres méthodes, les coûts de production sont élevés dans le cas du graphène CVD et plus encore pour le graphène épitaxié sur SiC. A ce jour, il faut compter environ 1000€ pour l'achat d'un substrat de 4H-SiC de 4 pouces. Vient se rajouter la nécessité d'atteindre des températures allant au-delà de 1600°C, qui renchérit à la fois le coût du bâti et celui de son fonctionnement. Cependant, CVD et « épitaxie » sont les seules méthodes permettant actuellement d'obtenir des échantillons de FLG dont les surfaces sont supérieures au cm<sup>2</sup> et dont la croissance est reproductible. Leur intérêt reste donc présent pour de nombreux domaines d'application [65], [79]. Pour le graphène épitaxié, les applications récentes sont par exemple : capteurs de champ magnétique [80], biocapteurs [81], détections de gaz [82], de drogues [83] et de métaux lourds [84], mesures de lumière UV [85] ou d'ondes térahertz [86]. On retrouve pour le graphène CVD le même type d'application [79], avec aussi des développements dans le domaine de la production [87] et du stockage d'énergie [10].



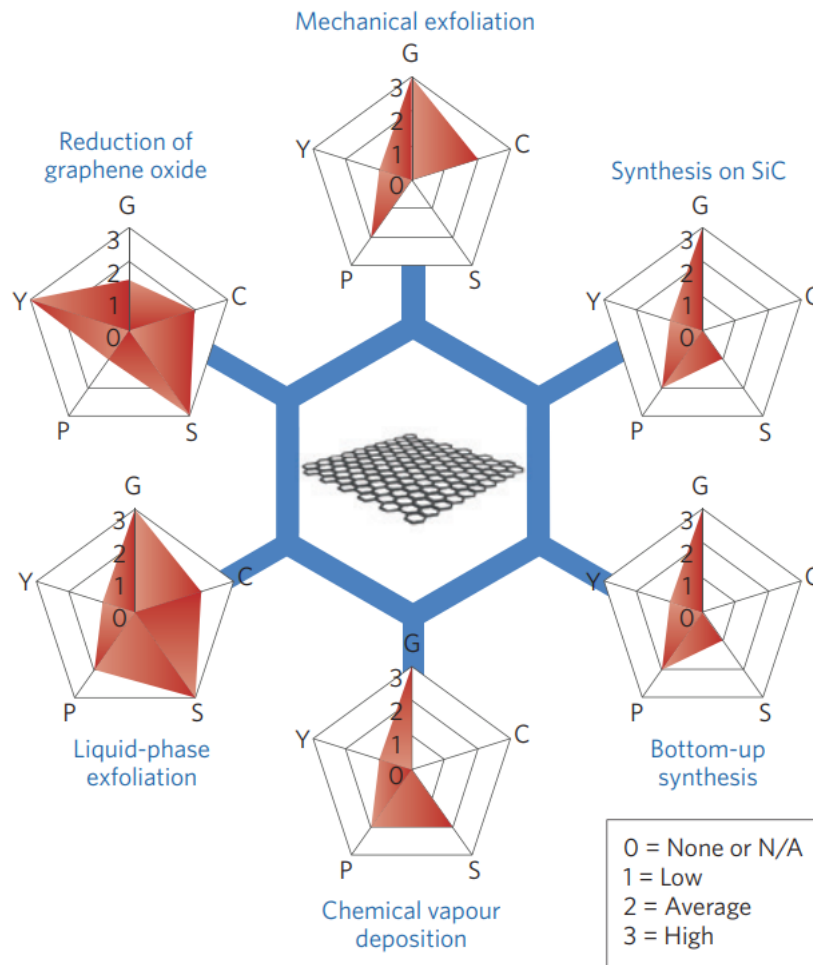


Figure 9 : Schéma des méthodes de production de graphène les plus courantes. Chaque méthode a été évaluée en termes de qualité du graphène (G), de coût (C) (une valeur faible correspond à un coût de production élevé), La possibilité d'être produit à grande échelle (S), de pureté (P) et de rendement (Y) de l'ensemble du processus de production. Figure tirée de [78].

### 3. Les capteurs électrochimiques

Les capteurs peuvent être classés en différentes catégories selon leur système de transduction, comme par exemple : capteur électromagnétique, mécanique, acoustique, optique, thermique, etc. Dans le cas de cette thèse, nous nous intéressons aux capteurs électrochimiques. Les capteurs électrochimiques ont émergé comme des outils précieux dans une gamme variée d'applications, grâce à leur capacité à détecter et quantifier sélectivement des espèces chimiques. Leur principe de fonctionnement repose sur la conversion de l'information chimique en signal électrique, offrant ainsi une méthode sensible pour la détection de substances spécifiques. Ces capteurs présentent des avantages significatifs tels que leur haute sensibilité, leur faible coût, leur miniaturisation et leur capacité à fonctionner dans des milieux complexes.

Dans l'ensemble, un capteur chimique est constitué de deux unités fonctionnelles essentielles, comme représenté sur la Figure 10 : un récepteur et un transducteur physico-chimique. Le récepteur est l'élément maître du capteur. C'est un matériau conducteur qui peut être couplé à une fonctionnalisation de surface afin d'être sélectif ou/et d'améliorer sa sensibilité. Le récepteur interagit avec l'analyte, convertissant l'événement de reconnaissance en un signal de sortie prédéterminé. L'une des principales exigences des capteurs est de maintenir un degré élevé de sélectivité pour l'analyte visé en présence d'espèces chimiques potentiellement interférentes afin d'éviter les résultats faussement positifs [88]. Le transducteur, quant à lui, est chargé de convertir le signal créé par l'interaction entre le récepteur et l'analyte en une réponse caractéristique de sa concentration et de sa nature.

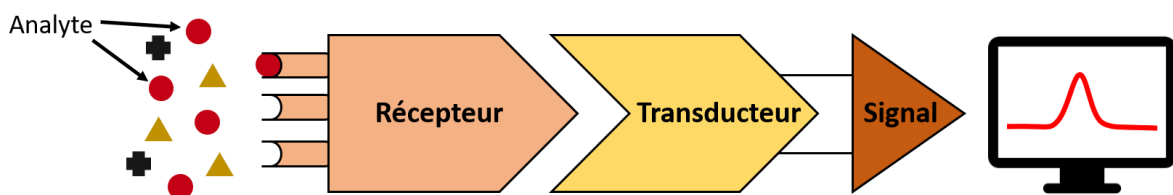


Figure 10 : Schéma des différents composants d'un capteur électrochimique.

Les capteurs électrochimiques peuvent être divisés en quatre sous-catégories : les capteurs potentiométriques, conductimétriques, impédimétriques et voltampérométriques / ampérométriques.

Les **capteurs potentiométriques** se basent sur l'équation de Nernst pour interpréter les variations de potentiel électrique observées en réponse à des changements de concentration ionique, de pH ou d'autres paramètres chimiques. Ces dispositifs reposent sur la mesure de la différence de potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence. Cette différence de potentiel est décrite par l'équation de Nernst de la façon suivante pour un couple redox Ox/Red:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{ox}}{a_{red}}\right)$$

Avec  $E$ , le potentiel mesuré ;  $E_0$ , le potentiel standard du couple redox ;  $R$ , la constante des gaz parfaits ;  $T$ , la température en K ;  $F$ , la constante de Faraday ;  $n$ , le nombre d'électrons transférés dans la demi-réaction redox ;  $a_{ox}$  et  $a_{red}$  : l'activité chimique de l'oxydant et du réducteur. L'équation de Nernst est particulièrement pertinente dans les capteurs potentiométriques basés sur des électrodes sélectives d'ion, où le potentiel électrique de l'électrode varie en fonction de la concentration de l'ion dans la solution environnante. Les dispositifs potentiométriques se classent en trois catégories : les électrodes sélectives d'ions (ISE), les électrodes à fil enrobé (CWE) et les transistors à effet de champ sélectifs d'ions

(ISFET) ou d'une espèce chimique (CHEMFET) [88]. Ces types d'électrodes ont l'avantage d'être peu onéreuses et ont une réponse rapide, mais sont très sensibles aux changements de température, possèdent une faible reproductibilité et requièrent fréquemment des calibrations [89].

Les **capteurs conductimétriques** se basent sur la conductivité électrique pour évaluer les propriétés d'une solution ou d'un gaz. Ces capteurs mesurent la conductivité électrique d'une solution, qui dépend de la concentration des ions présents et de leur mobilité dans le milieu. La conductivité de la solution peut être modifiée par un changement de concentration des solutés ou encore par un changement de température, ce qui modifie la mobilité des ions, changeant la conductivité. Les capteurs conductimétriques détectent ces variations en mesurant la conductance de la solution ou du gaz entre deux électrodes. Cette méthode présente l'avantage de ne pas nécessiter la présence d'une électrode de référence [90]. Seulement, ce type de capteurs peut présenter des problèmes de sélectivité car la mesure de conductivité dépend de l'ensemble des ions présents dans la solution et de leur charge, il sera donc important de bien maîtriser le milieu de détection. La conductivité électrique est souvent utilisée comme indicateur de la qualité des eaux.

Les **capteurs impédimétriques** sont des dispositifs utilisés pour mesurer les propriétés électriques d'un système en réponse à des perturbations externes, généralement sous forme de faibles signaux électriques alternatifs. Contrairement aux capteurs conductimétriques qui mesurent la conductivité électrique, les capteurs impédimétriques se concentrent sur l'impédance électrique, qui inclut à la fois la résistance et la réactance d'un système. La spectroscopie d'impédance complexe (EIS) permet la caractérisation de la modification de surface des électrodes en apportant des informations sur les événements qui se produisent sur l'électrode : dépôt, corrosion, adsorption ou greffage d'une espèce par exemple. L'EIS peut être utilisée pour caractériser les propriétés d'une interface électrode/électrolyte, telles que la résistance au transfert de charge, la capacité de la double couche et les processus de diffusion [91]. Elle n'est toutefois pas spécifique directement par la mesure, mais peut le devenir si l'électrode de travail est fonctionnalisée par une couche sélective de l'analyte. Dans ce cas, il est possible à partir de la résistance de transfert de charge de remonter à la concentration en analyte.

Les **capteurs voltampérométriques et ampérométriques** sont utilisés comme méthodes analytiques sensibles, à réponse rapide dans un système à trois électrodes (électrode de mesure, de référence et auxiliaire). Dans le cas de la voltampérométrie, la réponse en courant d'un système est enregistrée en fonction d'un balayage en potentiel appliqué (contrôlé par un potentiostat). Pour l'ampérométrie, la réponse en potentiel est

étudiée en fonction d'un courant appliqué (contrôlé par un galvanostat). Dans les deux cas, les signaux observés résultent de réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode de travail. La cellule électrochimique est composée de deux électrodes immergées dans un électrolyte. Une conception plus sophistiquée et plus courante est l'emploi d'une cellule à trois électrodes : une électrode de travail, définie comme l'électrode où se produit la réaction électrochimique ; une électrode de référence, telle que Ag/AgCl, qui maintient un potentiel constant, servant de référence pour les mesures de potentiel entre les deux autres électrodes du système ; une électrode auxiliaire ou contre-électrode, inerte sur le domaine de potentiel étudié (par exemple, le platine ou le graphite), qui permet de fermer le circuit électrique afin que le courant puisse circuler. Afin que la circulation du courant ne soit pas limitée par la contre-électrode, il est important que sa surface soit fortement supérieure à celle de l'électrode de travail (environ 10 fois supérieure).

Ce type de capteurs offre une gamme de potentiel variable selon les électrodes de travail afin de mesurer le courant et la réponse d'oxydation/réduction des analytes cibles. Ils sont fréquemment utilisés pour diverses applications, notamment la sécurité environnementale, la médecine, la biologie, l'électronique, etc [92]. Ils présentent l'avantage d'offrir des limites de détection et de quantification (LOD et LOQ) très basses, inférieures à la  $\mu\text{mol/L}$ , tout en ne demandant pas l'installation de matériels lourds et coûteux comme cela pourrait être requis pour la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC), la spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) ou la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). De plus, ils offrent une grande sensibilité pour les espèces inorganiques et organiques ainsi qu'une large gamme de linéarité en utilisant une variété d'électrolytes [93].

Les capteurs voltampérométriques et ampérométriques regroupent un large panel de techniques électroanalytiques telles que la voltampérométrie linéaire (LSV), la voltampérométrie cyclique (CV), la chronoampérométrie (CA) et la chronopotentiométrie (CP) fournissant des informations qualitatives et quantitatives approfondies sur les espèces électroactives, ce qui en fait une alternative potentielle aux techniques spectrométriques ou chromatographiques les plus couramment utilisées. Des techniques pulsées comme la voltampérométrie impulsionnelle différentielle (DPV) et la voltampérométrie à ondes carrées (SWV) permettent aussi un meilleur échantillonnage du courant, améliorant la mesure d'espèces présentes à des concentrations plus faibles. Au cours de cette thèse, ces techniques (pulsées ou non) ont non seulement permis la détection électrochimique d'isoproturon, mais elles ont également été utilisées pour la caractérisation de la cinétique de transfert de charge de sondes redox modèles sur des électrodes de graphène, pour l'électropolymérisation de polymères et pour l'extraction électrochimique d'isoproturon.

### 3.1. Les polymères conducteurs

#### 3.1.1. Généralités sur les polymères conducteurs (PC)

Les polymères conducteurs (PC) représentent une classe unique de matériaux polymères dotés de propriétés électroniques remarquables, les distinguant des polymères traditionnels. Leur structure moléculaire conjuguée, composée d'unités récurrentes alternant des liaisons simples et doubles, permet la délocalisation des électrons  $\pi$  le long des chaînes et plus largement au sein du matériau. Depuis la découverte du polyacétylène conducteur dans les années 70 [94], les PC ont fait l'objet d'une attention particulière et de développements rapides. La conjugaison électronique entre chaque unité répétée dans les PC crée des architectures de fils moléculaires semi-conducteurs qui confèrent aux PC des propriétés optiques et électroniques intéressantes. De nombreux PC différents ont été étudiés en profondeur en vue d'applications pratiques. Parmi eux, la Figure 11 présente les structures moléculaires des PC les plus communs tels que le polyacétylène (PA), la polyaniline (PANI), le polypyrrole (PPy), le polyphénylène (PP), le poly(p-phénylène-vinylène) (PPV), le polyfurane (PF) et le polythiophène (PTh). Les PC sont particulièrement intéressants pour les capteurs chimiques ou électrochimiques, ils peuvent être utilisés pour la fabrication de capteurs de deux manières : comme matériaux de transduction ou de détection et comme matrice d'immobilisation [95].

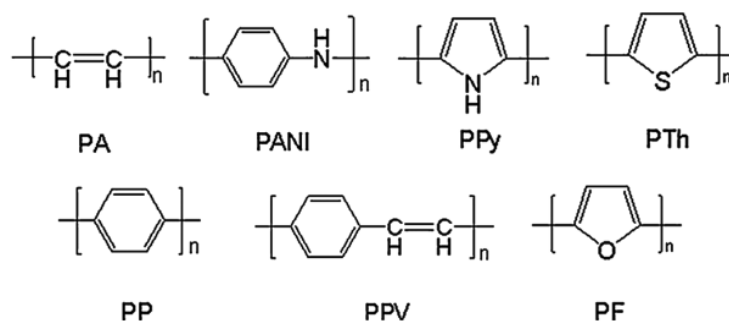


Figure 11 : Structures moléculaires des PC les plus communs [95].

La conductivité des polymères conducteurs repose sur plusieurs mécanismes intrinsèques, principalement liés à leur structure électronique. Ces polymères sont généralement constitués de chaînes carbonées où les atomes de carbone sont liés par des liaisons  $\pi$ , favorisant ainsi la mobilité des électrons le long de la chaîne. Cette liaison  $\pi$  résulte de l'hybridation des orbitales atomiques, où les orbitales  $p_z$  des atomes de carbone hybridés  $sp^2$  se recouvrent latéralement pour former des orbitales  $\pi$  délocalisées. Cette délocalisation permet aux électrons de se déplacer plus librement le long de la chaîne, conférant ainsi une conductivité électrique [96]. La plus haute orbitale moléculaire occupée et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée sont respectivement appelées HOMO (Highest Occupied

Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). L'écart énergétique, montré sur la Figure 12, entre le HOMO et le LUMO diminue en fonction de l'extension de la conjugaison dans la chaîne principale. En résumé, plus un PC sera conjugué et plus sa bande interdite sera faible, et donc plus sa conductivité sera élevée.

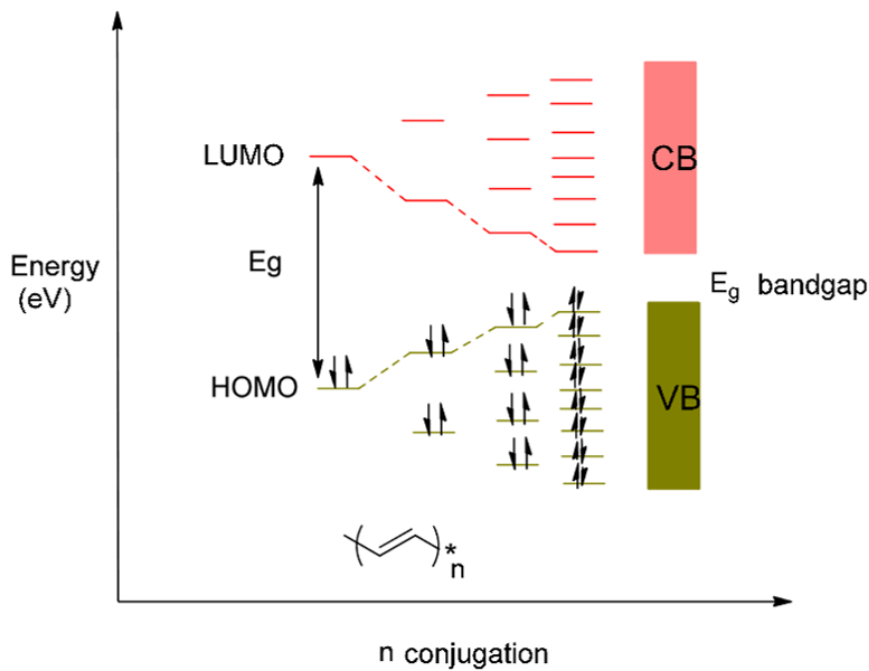


Figure 12 : Diagramme des niveaux énergétiques montrant l'effet de l'augmentation du nombre de liaisons  $\pi$  conjuguées sur l'intervalle entre la bande de valence (VB) et la bande de conduction (VC) d'un PC appelé bande interdite ou gap. (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital et LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital) [96].

Dans les cas réels, la plupart des PC ont des structures trop désordonnées, proches de matériaux amorphes. Les faibles interactions inter-chaînes de ces molécules créent des barrières énergétiques pour la délocalisation des électrons  $\pi$  et réduisent l'enchevêtrement des chaînes et donc leur conductivité. Il est possible de contrôler la conductivité électrique des PC par d'autres moyens que l'augmentation de la quantité de conjugaison. Notamment, le dopage des polymères conducteurs permet le contrôle de la conductivité sur toute une gamme allant de l'isolant au métal. La Figure 13a donne un ordre de grandeur des gammes de conductivité que peuvent couvrir les PC en fonction de leur dopage. Cela peut être réalisé soit par dopage chimique, soit par dopage électrochimique. Le dopage apporte des porteurs de charges supplémentaires participant à la circulation du courant au sein du matériau. Il est réversible, ce qui permet, par dédopage, de passer d'un état conducteur à un état semi-conducteur et inversement [97]. La Figure 13b montre un exemple de voltampérogramme

mettant en avant les différents états possibles d'un PC en fonction des potentiels électrochimiques qui lui sont appliqués. Le voltampérogramme révèle un courant capacitif et un faradique. La composante capacitive est liée à un processus purement électrostatique avec formation d'une double couche à l'interface solution/électrode polarisée. Ce processus n'implique pas de transfert d'électrons. Le processus faradique est caractérisé par un transfert électronique à l'interface polymère/électrode. Ce processus permet de modifier l'état d'oxydation du PC [98].

A noter que dans le cas des polymères conducteurs le terme « dopage » est utilisé par analogie avec le dopage des semi-conducteurs tel que le silicium. Toutefois, le dopage du silicium est limité à l'introduction d'une faible quantité (quelques ppm) d'impuretés augmentant le nombre d'électrons ou le nombre de trous, tandis que le dopage des PC correspond à une réaction d'oxydation (dopage de type p) ou de réduction (dopage de type n) nécessitant la transformation de 10 à 30 % des motifs de répétition [98].

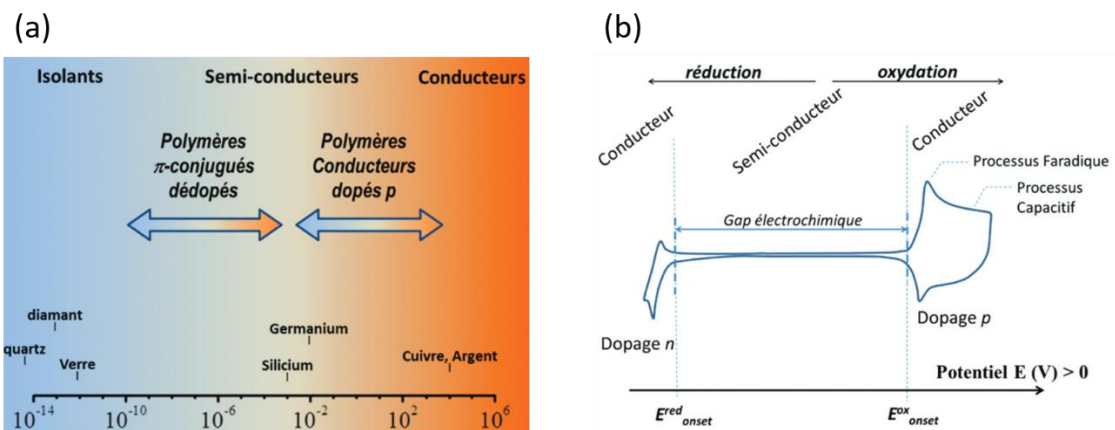


Figure 13 : (a) Conductivité (en S/cm) des PC dans leurs états neutres ou dopés en comparaison avec celles de quelques matériaux isolants, semi-conducteurs ou conducteurs. (b) Voltampérométrie d'un PC montrant les domaines conducteurs (n et p) et semi-conducteur. Les deux figures sont tirées de [98].

Les PC trouvent des applications dans de nombreux domaines tels que le blindage électromagnétique, le revêtement antistatique ou anticorrosif, la création d'électrodes flexibles ou de transistors, la fabrication de batteries ou de supercondensateurs ou encore la fonctionnalisation de surface de biocapteurs.

### 3.1.1. Le polypyrrole (PPy)

#### 3.1.1.1. Présentation du polypyrrole

Le PPy est un polymère hétérocyclique, chargé positivement, contenant de l'azote sous sa forme oxydée et perdant sa conductivité et sa charge en cas de suroxydation. Le PPy est électroactif dans un électrolyte organique et dans des solutions aqueuses. La bonne conductivité du PPy (approximativement 105 S/cm), sa simplicité de polymérisation, sa non-toxicité, sa biocompatibilité et sa bonne stabilité chimique en font l'un des polymères conducteurs les plus étudiés [99], [100]. La Figure 14 présente son large éventail d'applications en fonction de différentes formes de synthèse. En particulier, le PPy est un sujet majeur de recherche depuis sa première électropolymérisation par Diaz *et al.* [101] en 1979, dans le domaine de l'électroanalyse [102].

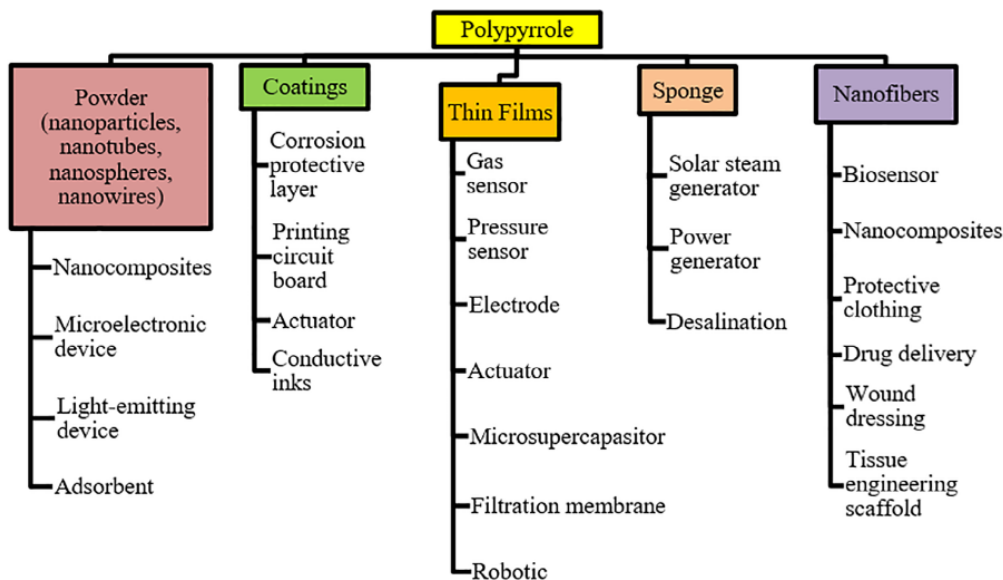


Figure 14 : Différentes formes du polypyrrole et leurs applications. Figure tirée de [100].

La plupart des propriétés décrites ci-dessus sont influencées par les méthodes de synthèses du PPy et la nature des dopants utilisés pour sa fabrication [103], [104]. Le PPy peut être synthétisé à partir de la polymérisation oxydative du monomère Py dans des solvants organiques et des milieux aqueux (eau et solution acide) en présence de chlorure de fer (III), de persulfate d'ammonium ou d'autres agents oxydants. La polymérisation oxydante peut être réalisée par voie chimique ou électrochimique. Les autres méthodes de synthèse du PPy comprennent la polymérisation en phase vapeur (VPP), l'électrofilage, la polymérisation par microémulsion, la polymérisation mécano-chimique, la photopolymérisation et la polymérisation assistée par irradiation ultrasonique. Cependant, ce sont les polymérisations chimiques et électrochimiques qui sont les plus couramment utilisées pour la synthèse de PPy [100].



La polymérisation chimique présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre et de pouvoir former des particules de PPy de différentes tailles allant du nanomètre à plusieurs micromètres [104]. Cependant, il est difficile d'obtenir une structure uniforme et de contrôler l'épaisseur du film pour ces PPy. De plus, dans le cas d'électrodes où l'on souhaite maîtriser la surface de travail, la méthode de polymérisation chimique n'est pas adaptée car elle ne permet pas de réaliser un dépôt ciblé de PPy. D'autre part, l'adhérence au substrat de ce type de PPy est faible en comparaison avec les films qu'il est possible de faire croître par électropolymérisation. L'électropolymérisation est donc bien plus adaptée lorsque l'on désire, comme dans notre cas, un meilleur contrôle des propriétés du film et une meilleure adhésion.

#### 3.1.1.2. Electropolymérisation du polypyrrole

La polymérisation électrochimique consiste à oxyder un monomère dissous dans un électrolyte contenant un sel dopant en appliquant un potentiel anodique à la surface d'une électrode de travail. Du fait de la très bonne solubilité du pyrrole dans une grande variété de solvants, il peut être électropolymérisé dans des solutions aqueuses et organiques [105]. Cette voie présente plusieurs avantages par rapport à la polymérisation chimique. Premièrement, la croissance du polymère se fait de façon ciblée sur la surface de travail de l'électrode, la surface de dépôt est donc maîtrisée et cette croissance directe augmente l'adhérence du polymère à son substrat. Deuxièmement, les paramètres de la méthode électrochimique (potentiel appliqué, densité de courant, durée d'électropolymérisation) ainsi que la composition de l'électrolyte (concentration en Py, choix du sel support...) permettent de contrôler l'épaisseur du film obtenu. Troisièmement, des propriétés supplémentaires du PPy peuvent être directement modifiées lors de l'électropolymérisation, comme par exemple sa conductivité ou sa structure (potentiel d'électropolymérisation, vitesse de croissance, etc.) [100]. Néanmoins, dans certains cas particuliers, la polymérisation chimique est privilégiée, notamment lorsque la production d'une grande quantité de PPy est nécessaire [106].

L'électropolymérisation du pyrrole se déroule en trois étapes récurrentes suivant le mécanisme présenté Figure 15 et initialement proposé par Diaz *et al.* [101]. Les trois étapes sont : la formation de cation radicalaire, le couplage radicalaire et la déprotonation [107]. Il s'agit du mécanisme le plus communément accepté dans la littérature. Au départ, un monomère de pyrrole s'oxyde pour former un cation radical dû à la perte d'un électron (étape 1). La réaction d'oxydation étant plus rapide que la diffusion des espèces dans la solution, les radicaux formés se concentrent à la surface de l'électrode. Ensuite, deux cations radicaux se couplent pour former un dimère possédant deux charges positives (étape 2). Après déprotonation, il devient du dipyrrole, lui redonnant son électroneutralité (étape 3). En raison de son faible potentiel d'oxydation, le dipyrrole s'oxyde ensuite pour former un nouveau cation

radical dipyrrole qui peut se coupler avec un nouveau radical du monomère de pyrrole et, après déprotonation, forme le tripyrrole (étape 4 et 5). Le processus d'oxydation, de couplage et de déprotonation se poursuit de manière répétée pour former une chaîne de PPy de plus en plus longue [105]. L'électropolymérisation donne un PPy conducteur dopé. La chaîne polymère porte une charge positive toutes les 3-4 unités de pyrrole, qui est équilibrée par un anion [108].

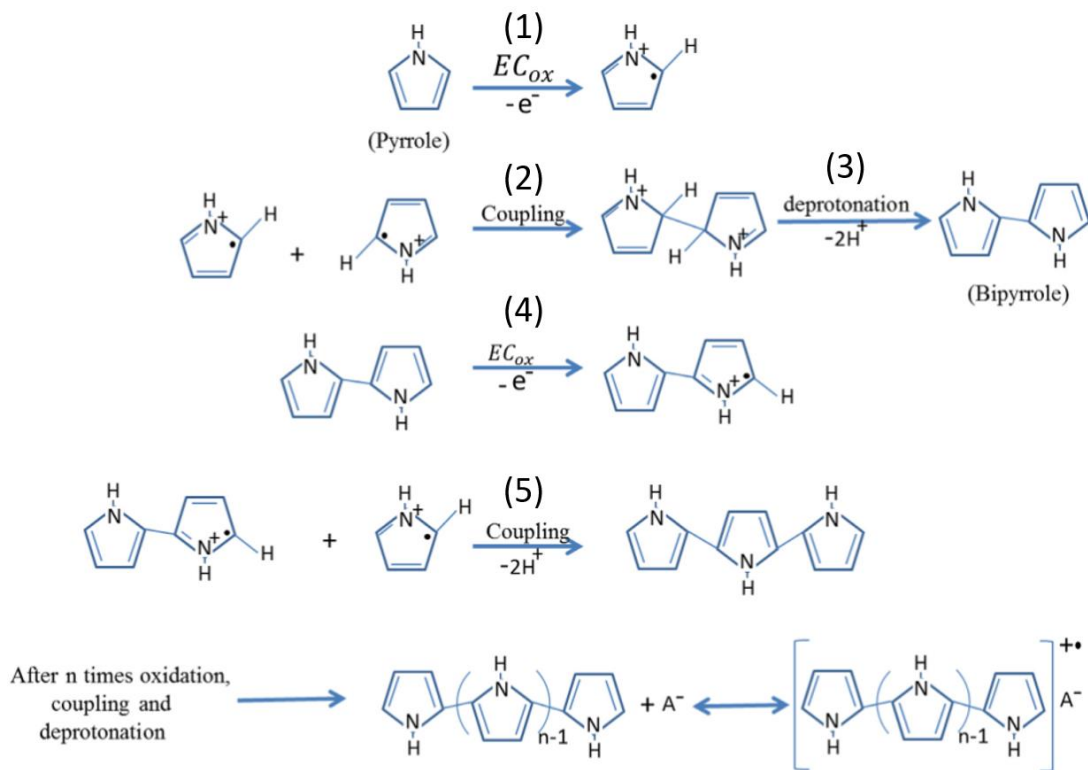


Figure 15 : Mécanisme de polymérisation électrochimique du PPy [105].

### 3.1.1.3. Conductivité et dopage du polypyrrole

Comme pour les autres PC, la structure du polypyrrole contient des liaisons  $\pi$  conjuguées grâce auxquelles les électrons circulent dans le matériau. Cependant, le polypyrrole non dopé agit comme un isolant, et il doit être dopé pour devenir un matériau conducteur. En effet à l'état non dopé, le PPy est un isolant avec une large bande interdite d'environ 3,16 eV (Figure 16a). Lors de l'oxydation, un électron  $\pi$  est retiré de la chaîne neutre du PPy pour former un polaron. Cela donne lieu à deux niveaux électroniques localisés dans la bande interdite (Figure 16b). Lors d'une nouvelle oxydation, un deuxième électron est retiré de la chaîne PPy, ce qui entraîne la formation d'un bipolaron doublement chargé (Figure 16c). Au fur et à mesure de l'oxydation du polymère, un chevauchement entre les bipolarons se produit, conduisant à la formation de deux bandes étroites (Figure 16d) et à une diminution de l'écart d'énergie de 3,16 à 1,4 eV [109].

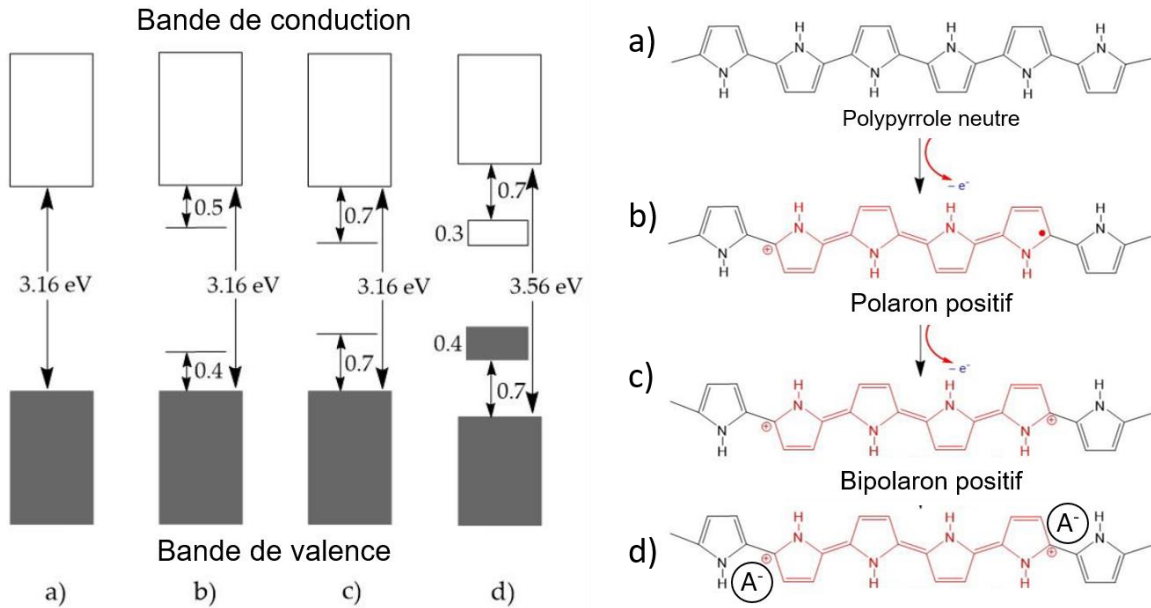


Figure 16 : Bandes électroniques et structures chimiques du PPy (a) à l'état non dopé, (b) avec un polaron positif (c) avec un bipolaron positif et (d) à l'état entièrement dopé du PPy. Adapté de [109].

Un certain nombre de méthodes ont été étudiées pour effectuer le dopage du PPy comme par exemple le dopage électrochimique, le dopage en solution ou le dopage en phase vapeur. Les deux premières techniques sont largement utilisées en raison de leur faible coût et de leur facilité de mise en œuvre. Le dopage en solution se fait simplement en immergeant le polymère dans un solvant dans lequel le dopant et les produits formés pendant le dopage sont solubles. Le dopage électrochimique est réalisé en appliquant un courant aux bornes de l'électrode de travail. Cette approche électrochimique permet un contrôle précis du niveau de dopage en surveillant le courant appliqué. Dans ce système, l'électrode fournit la charge redox au polymère et les contre-ions (dopants) diffusent de l'électrolyte dans le polymère pour compenser les charges. Comparé aux approches chimiques, le dopage électrochimique est facile à contrôler et plus facilement réversible. Une liste des dopants utilisables est donnée dans [109] ; parmi les plus courants on trouve :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ . Le dopage du PPy permet de passer de valeurs de conductivité partant de  $10^{-4}$  S/cm pour des PPy neutres à des conductivités atteignant la centaine de S/cm pour des PPy dopés. Pour plus d'exemples, la revue de littérature de Pang *et al.* répertorie un large éventail de conductivité de PPy en fonction des méthodes de synthèse et des dopants utilisés [100].

#### 3.1.1.4. La suroxydation du polypyrrole

La suroxydation se définit comme la dégradation oxydative chimique ou électrochimique irréversible d'un polymère conducteur sous un potentiel anodique. Dans le cas du PPy, la suroxydation entraîne une perte de conductivité, une baisse de la cinétique de

transfert de charge à sa surface, de capacité de stockage de charges, une dégradation des propriétés mécaniques et de l'adhérence au substrat d'un polymère [110]. C'est l'apparition de groupes fonctionnels C-OH et C=O dans le squelette du polymère, comme représenté sur la Figure 17, qui perturbe la structure conjuguée du PPy et entraîne une perte de conductivité et d'électroactivité [111]. Ce phénomène de suroxydation peut notamment apparaître lorsque des potentiels anodiques trop élevés sont appliqués. Par exemple, Lewis *et al.* rapportent que l'oxydation du monomère de pyrrole se produit à 0,6 V (Vs. Ag/AgCl), la croissance du PPy à 0,8 V et qu'à partir de 1 V en milieu aqueux, la suroxydation commence. Ils soulignent aussi que la suroxydation peut apparaître à des potentiels plus faibles dans certaines conditions, comme par exemple pour des cyclages électrochimiques répétés, ou dans des solvants organiques « secs » tels que du carbonate de propylène. Des facteurs autres que le potentiel appliqué et la nature de l'électrolyte support ont également été reconnus comme ayant un effet sur la vitesse de suroxydation. Par exemple, pour Lewis *et al.* [110], plus le pH est élevé (basique) et plus la suroxydation sera rapide, aussi, le contre-ion incorporé peut modifier le potentiel d'oxydation dans une gamme de 0,19 V.

Lewis *et al.* récapitulent aussi d'autres propositions de mécanisme de suroxydation, pouvant mener à des ruptures de la chaîne du polymère ou une ouverture des cycles de carbone [110].

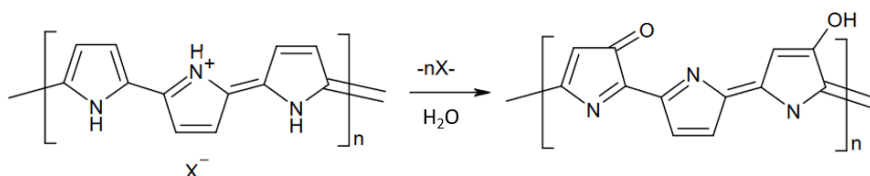


Figure 17 : Réaction de suroxydation du polypyrrole [112].

Malgré les points négatifs de la suroxydation abordés ci-dessus, dans le cadre de l'utilisation du PPy pour des applications de capteurs électrochimiques, la suroxydation peut aussi présenter des aspects bénéfiques. En effet, elle peut améliorer la sélectivité des capteurs grâce à l'élimination des charges positives des films de PPy induite par l'introduction de groupes fonctionnels, tels que les groupes carbonyles qui peuvent interagir avec la molécule cible [103].

### 3.2. Les polymères à empreintes moléculaires (MIP)

Les polymères à empreintes moléculaires (MIP : Molecularly Imprinted Polymer) sont des capteurs synthétiques capables de reconnaître une molécule cible de manière sélective. Le principe fondamental des polymères à empreintes moléculaires repose sur la création de sites de liaisons sélectives à une molécule cible au sein d'une matrice polymère. Ce processus

est montré sur la Figure 18. Il commence par la sélection de la molécule cible, également appelée template, qui agit comme un modèle pour la structure tridimensionnelle du polymère final. Cette molécule template est mélangée avec des monomères fonctionnels et parfois des agents réticulants. La polymérisation est ensuite amorcée, ce qui entraîne la formation d'une matrice polymérique autour de la molécule modèle. Les interactions entre le polymère et la molécule template peuvent être des liaisons covalentes réversibles ou des interactions non covalentes de type liaisons hydrogène par exemple [113]. Une fois la polymérisation terminée, la molécule modèle est extraite, laissant derrière elle des sites de liaisons complémentaires à sa structure appelés « cavités », qui vont agir comme des sites de reconnaissance physique et chimique de la molécule cible. Ce processus peut être comparé au modèle bien connu de la « clé/serrure » (« lock and key ») utilisé pour décrire le fonctionnement des enzymes. Dans le cas des MIP, la « serrure » est la cavité créée au sein du polymère et la « clé » représente l'analyte cible [114].

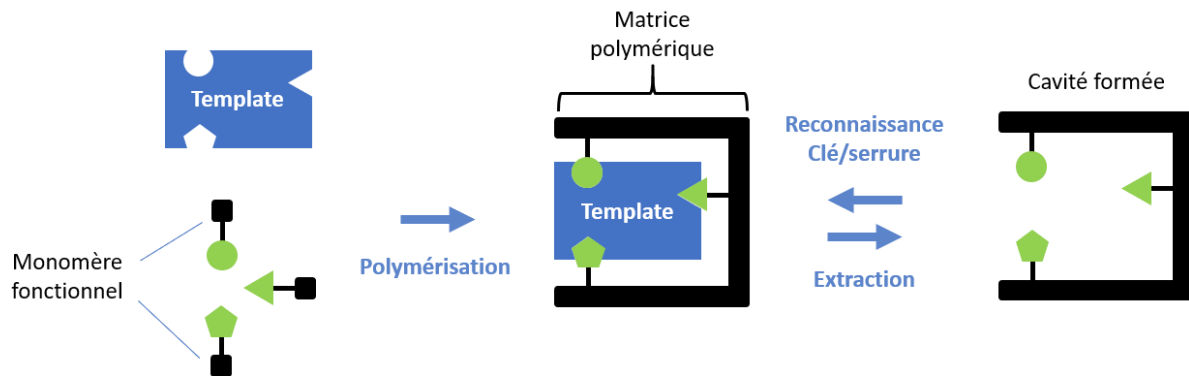


Figure 18 : Représentation schématique du fonctionnement d'un polymère à empreintes moléculaires.

### 3.2.1. Synthèse des MIP

La synthèse des MIP repose principalement sur l'interaction entre la molécule template et le monomère fonctionnel. Les MIP peuvent être classifiés suivant leur type d'interaction template/matrice, parmi lesquelles les méthodes les plus couramment utilisés sont les méthodes covalentes, non-covalentes, semi-covalentes et celles basées sur les ions métalliques. Aujourd'hui, l'approche non-covalente est la plus utilisée en raison de sa relative simplicité, de la facilité d'extraction du template et de la disponibilité d'une grande variété de monomères fonctionnels utilisables. Dans ces types de polymères, les interactions entre la matrice et le monomère fonctionnel sont dues à des interactions relativement faibles, telles que la liaison hydrogène ou des interactions  $\pi - \pi$ . L'un des principaux inconvénients de l'approche non covalente est que la molécule cible doit former un nombre suffisant d'interactions intermoléculaires non covalentes pour permettre la formation d'une cavité efficace pendant la polymérisation. La méthode non-covalente n'est donc pas particulièrement

efficace pour les molécules templates qui ne possèdent pas de groupes fonctionnels appropriés [114], [115]. Malgré cet inconvénient, les MIP à empreintes non-covalentes sont devenus la stratégie de synthèse la plus populaire et la plus générique pour la préparation des MIP en raison de leur facilité et simplicité de fabrication ainsi que leur polyvalence. Plus de détails sur les méthodes utilisant d'autres types d'interactions (covalente, électrostatique) sont disponibles dans la revue de littérature de Anantha-Iyengar *et al.* [114].

Les MIP peuvent théoriquement être synthétisés pour n'importe quel analyte et il n'existe pas de stratégie spécifique pour une classe particulière d'analytes. Même s'il existe des méthodes de prédiction par calculs algorithmiques permettant de proposer des monomères fonctionnels en fonction de la description moléculaire de molécules templates [116], il est crucial, pour produire un MIP avec les caractéristiques souhaitées, de faire une optimisation expérimentale du processus de synthèse des cavités en fonction des compositions de l'électrolyte [3]. Parmi les monomères fonctionnels couramment utilisés, nous retrouvons l'acrylamide, le méthacrylate de méthyle (MMA), l'acide méthacrylique (MAA), la 4-vinylpyridine, l'aniline et le pyrrole [11], [117].

Les premiers polymères imprimés datant des années 80 [118], de nombreuses méthodes de synthèse ont depuis été mises au point. On retrouve notamment parmi elles : la polymérisation en masse (bulk), la polymérisation par précipitation, la polymérisation en suspension, la polymérisation en émulsion et l'électropolymérisation [119]. Plus de détails sur les choix de templates, de solvants d'électropolymérisation ou sur la synthèse par voie chimique sont donnés dans les thèses de O. Lourhzal et I. Sadriu [120],[121].

### 3.2.2. Méthodes de mesure

Le protocole de mesure repose très souvent sur une extraction réussie de l'analyte dans le MIP, suivie de mesures dans le même milieu ou dans un milieu différent. Les protocoles de mesure utilisés peuvent être divisés en deux groupes : ceux qui impliquent l'extraction de la matrice et ceux qui ne nécessitent pas d'extraction. Dans le premier cas, le signal analytique peut provenir de l'analyte (mesure directe), d'une sonde électrochimique, telle que  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$ , ou d'une espèce compétitive (mesure indirecte) [122]. Il est possible de réaliser des détections sans extraction initiale comme par exemple pour la détermination potentiométrique de l'ion nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) [123].

En conclusion, les MIP se caractérisent par leur grande sélectivité et leur stabilité. Ils sont utilisés pour de nombreuses applications, telles que les processus de séparation, l'administration de médicaments, l'extraction en phase solide et, surtout, comme éléments de détection pour les capteurs électrochimiques et les biocapteurs. L'utilisation de MIP se fait via

une fonctionnalisation de surface rendant les capteurs et les biocapteurs sélectifs et spécifiques pour un analyte donné [11].

### 3.2.3. Capteur électrochimique à base de MIP-PPy

Parmi les monomères fonctionnels existants pour la synthèse électrochimique de MIP, le choix s'est porté sur le pyrrole. En effet, ses propriétés mentionnées dans la partie 3.1.1 en font un excellent candidat pour le développement de capteurs sélectifs performants à partir d'un monomère non toxique. De ce fait, de nombreuses études ont déjà proposé des capteurs électrochimiques à base de MIP-PPy pour la détection de différentes espèces chimiques, notamment pour la détection de polluants tels que des pesticides (glyphosate, isoproturon, 2-isopropoxyphenol, etc.) ou des molécules pharmaceutiques (triméthoprime, paracétamol, norfloxacine, etc.). Les références de ces capteurs ainsi qu'une bibliographie récente sur les capteurs MIP sont disponibles dans les travaux de O. Lourhzal et de I. Sadriu [120],[121]. Ces capteurs proposent différentes méthodes électrochimiques pour réaliser des détections, telles que la voltampérométrie cyclique (CV) [124], la voltampérométrie à ondes carrées (SWV) [8], la voltampérométrie à impulsions différentielles (DPV) [125], la détection par ampérométrie pulsée (PAD) [126] ou la spectroscopie d'impédance complexe (EIS) [127].

De nombreux matériaux d'électrodes sont étudiés pour servir de support de croissance aux MIP-PPy. Historiquement, les matériaux les plus utilisés en laboratoire sont le carbone vitreux [6], le platine [126] ou l'or [125]. Cependant, de nombreuses recherches se concentrent aujourd'hui sur des matériaux carbonés permettant plus facilement une industrialisation à grande échelle. Par exemple, des électrodes sérigraphiées à encre de carbone [128], de graphite [129], des nanotubes de carbone [130] ou des graphènes désordonnés tels que des oxydes de graphène réduit (rGO) [131], des graphènes nanoplaquettes [132], des graphènes exfoliés électrochimiquement [121] qui, dans un grand nombre de cas, sont déposés sur des électrodes conductrices [11].

#### 3.2.3.1. Synthèse électrochimique de MIP polypyrrole

L'électropolymérisation est la méthode la plus largement utilisée pour la préparation des MIP appliqués aux capteurs électrochimiques, car elle permet d'obtenir de meilleures propriétés d'adhérence à la surface de l'électrode indispensable pour une transduction électrochimique, avec une simplicité et une rapidité de préparation [122]. En outre, elle présente les mêmes qualités que celles présentées dans la partie 3.1.1.2 pour l'électropolymérisation du PPy, c'est-à-dire : un contrôle efficace de l'épaisseur et de la morphologie du film, une reproductibilité élevée et la possibilité de synthétiser des polymères en solution aqueuse [119]. La possibilité d'électropolymériser en solution aqueuse permet, par exemple, d'être plus respectueux de l'environnement et présente moins de risques pour la

santé humaine que ne le serait l'utilisation de méthodes de synthèse chimique ou électrochimique dans d'autres solvants problématiques (ex : toluène, chloroforme, méthanol) [133]. De façon générale, le protocole suit les étapes suivantes : i) le monomère est oxydé à la surface d'une électrode en appliquant un potentiel ou un courant anodique dans une cellule électrochimique contenant une solution de monomère, un template et un électrolyte support (servant aussi de dopant), ii) le template est retiré par extraction chimique [134] ou électrochimique [135] en l'absence du monomère et du template dans un électrolyte qui peut-être ou non identique à celui de l'électrosynthèse, iii) les cavités sont formées, le capteur MIP est prêt à l'emploi.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes appuyés sur les conditions optimisées des travaux précédemment réalisés au laboratoire sur le développement de capteurs couplant polymère à empreintes moléculaires à base de PPy et électrode de carbone vitreux (MIP-PPy/GCE) [120],[6], [8]. Le défi de notre étude étant d'étendre la technologie des MIP vers l'électropolymérisation d'un nouveau matériau : le graphène monocouche, nous avons décidé de conserver certains paramètres de synthèse préexistants afin d'avoir une base stable. Le choix du dopant, du monomère, de la molécule template et du solvant est extrêmement important et a déjà fait l'objet d'une bibliographie approfondie ainsi que d'une recherche expérimentale afin de maîtriser la synthèse de MIP performants. Ces conditions ont donc servi de base aux présents travaux. Il est cependant intéressant d'analyser les différents paramètres d'électropolymérisation appliqués à la synthèse de MIP à base de PPy, ayant pour dopant le perchlorate de lithium ( $\text{LiClO}_4$ ) et pour solvant de l'éthanol ou de l'eau. Le Tableau 2 regroupe une liste d'exemples de travaux présentant des détections à partir de capteurs MIP ayant des propriétés proches des nôtres. La majorité des travaux trouvés sont issus de quatre revues de littérature récentes dont tous les articles ont été vérifiés afin d'avoir le plus large panel des techniques utilisées pour l'électropolymérisation de MIP-PPy- $\text{LiClO}_4$  [3], [11], [136], [137]. Plusieurs éléments ressortent de ce tableau :

Premièrement, la technique d'électropolymérisation est quasi-majoritairement de la voltampérométrie cyclique. Nous savons que les paramètres d'électropolymérisation du PPy sont très importants pour contrôler ses propriétés électriques et électrochimiques, pourtant tous ces travaux ne mentionnent pas la raison du choix d'une croissance par voltampérométrie cyclique plutôt que d'autres méthodes possibles telles que la chronoampérométrie ou la chronopotentiométrie (détails des méthodes dans le chapitre 2). Les travaux de Sadriu *et al.* [8] et ceux de Maouche *et al.* [124] sont les seuls à faire une comparaison des performances de détection en fonction des deux types de croissances (CV et CA). Dans les deux cas, le capteur fonctionnalisé par un MIP électropolymérisé par chronoampérométrie est le plus



performant. Cependant, dans ces travaux, aucune explication n'est donnée quant à la raison des meilleures performances de cette technique.

Deuxièmement, les intervalles de potentiels anodiques d'électropolymérisation et la méthode d'extraction de la molécule template sont importants à noter. Des potentiels allant de 0,8 V à 1,8 V sont appliqués. Dans la partie 3.1.1.4, nous avons vu que la suroxydation du PPy a un fort impact sur les propriétés du film. Des potentiels anodiques élevés entraînent une diminution de la conductivité du PPy ([138],[110]) due à l'introduction d'un groupe carbonyle dans le squelette du PPy, ce qui crée une réduction de la longueur de conjugaison des chaînes du polymère [139]. Malgré tout, une suroxydation n'a pas que des impacts négatifs sur la performance du PPy. Pour une application du PPy comme MIP, la suroxydation aide à former des cavités complémentaires pour la reconnaissance du polluant dans les films PPy. L'introduction de groupes contenant de l'oxygène, tels que des groupes carbonyles pendant la suroxydation, généralement en milieu aqueux, permet d'aider à l'élimination de la molécule template. Ils favorisent ainsi la libération de cavités. En outre, ces groupements oxygénés peuvent renforcer les propriétés de reconnaissance de la molécule cible dans les cavités du MIP [140]. Un optimum est donc à trouver entre un potentiel trop élevé qui peut causer des dommages structurels aux cavités et impacter trop fortement la conductivité du film, et un potentiel trop faible, qui ne développerait pas assez de sites de reconnaissance pour avoir une performance de détection élevée [140]. Il faut aussi noter que pour certaines molécules templates, l'extraction n'est pas seulement réalisée via la suroxydation du MIP, mais aussi par l'oxydation de la molécule template elle-même, comme c'est le cas par exemple pour l'isoproturon et l'antracène, dont l'électro-oxydation se produit au-delà de 1 V [6], [8] et entraîne une rupture de liaison de la molécule cible. Nous voyons dans le Tableau 2 que les travaux utilisant une extraction chimique plutôt qu'électrochimique sont aussi ceux qui utilisent des paramètres d'électropolymérisation les plus élevés. Cela pourrait nous amener à penser que l'absence de cyclage électrochimique lors de l'étape d'extraction est compensée par des conditions de croissance du MIP plus anodiques. Seuls les travaux de Deiminiat *et al.* [141] ne suivent pas ce schéma. Cependant, il s'agit du MIP le plus éloigné de nos conditions expérimentales, puisque cette équipe s'est intéressée à coupler une matrice silicate « sol-gel » fortement poreuse mais isolante, avec un PPy conducteur. De plus, une fois encore, aucune justification n'est donnée dans l'article concernant les potentiels anodiques utilisés ou le choix de la méthode d'extraction.

Nous observons donc dans la littérature que les capteurs MIP sont, la plupart du temps, synthétisés par voltampérométrie cyclique, dans des conditions qui permettent évidemment d'obtenir des performances de détection élevées mais peu d'intérêt est porté sur les conditions appliquées et leurs impacts sur les propriétés du MIP. Il semble donc intéressant d'étudier

l'influence que peuvent avoir les potentiels anodiques sur le film et d'explorer d'autres voies d'électropolymérisation.

Tableau 2 : Capteurs électrochimiques à base de MIP-PPy avec du LiClO<sub>4</sub> comme dopant. GCE : électrode de carbone vitreux, GO : Oxyde de graphène, MWCNTs : Nanotube de carbone multi-parois.

Electrode	Molécule détectée	Composition de la solution d'électropolymérisation	Paramètres d'électropolymérisation	Extraction	
GCE	Dopamine	10 mM de Py, 0,1 M LiClO <sub>4</sub> , 1 mM dopamine, 100% eau	CV 4 cycles, -0,6 à 1,2 V, 10 mV/s Chronoampérométrie 1 V, 120 s	Electrochimique : CV -0,1 à 0,6 V, 0,1 M PBS (nombre de cycles non spécifié) Chimique : 0,5 M NaOH, 30 min	[124]
O/GCE	Triméthoprime	0,05 M LiClO <sub>4</sub> 0,05 M Py, 0,1 M Triméthoprime, 100% eau	CV 10 cycles, 0 à 1 V, 100 mV/s	Electrochimique : CV 0 à 1 V, 0,1 M PBS (nombre de cycles non spécifié)	[127]
GCE	Isoproturon	10 mM pyrrole, 0,1 M LiClO <sub>4</sub> , 1 mM isoproturon, éthanol/eau (20/80)	CV 5 cycles, 0 à 1,4 V, 10 mV/s Chronoampérométrie 1,1 V, 600 s	Electrochimique : CV 50 cycles, -0,4 V à 1,5 V, 0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 100 mV/s, éthanol/eau (70/30)	[8]
GCE	Anthracène	10 mM Py, 0,1 M LiClO <sub>4</sub> , 1 mM anthracène, 100% éthanol	CV 5 cycles, 0 à 1,4 V ou 0 à 1,2 V, 10 mV/s	Electrochimique : CV 10 cycles, 0 à 1,7 V, 50 mV/s, 0,1 M LiClO <sub>4</sub> , 100% éthanol	[6]
GCE	4-Éthylphénol	0,1 M LiClO <sub>4</sub> , 0,5 mM Py, 10 mM 4-ethylphenol, 100% eau	CV 8 cycles, -0,6 à 1,8 V, 50 mV/s	Chimique : 0,2 M NaOH, éthanol/eau (80/20), 45 min	[142]
Graphène exfolié électrochimiquement/GCE	Acide ascorbique	0,1 M LiClO <sub>4</sub> , 25 mM Py, 10 mM Acide ascorbique, 100% eau	CV 7 cycles, -0,6 à 0,8 V, 100 mV/s	Chimique : PBS 50 mM, 20 min	[143]
Graphite	Sulfanilamide	0,1 M LiClO <sub>4</sub> , 15 mM Py, 15 mM sulfanilamide, 100% eau	CV 6 cycles, -0,6 V à 1,8 V, 100 mV/s	Chimique : méthanol/eau (90/10), 3h	[129]
MWCNTs/GCE	Tramadol	75 µL PTEOS, 75 µL TEOS, 700 µL eau, 1100 µL éthanol, 10 µL TFA, 1 mM Tramadol, 50 µL Py, 5 mg LiClO <sub>4</sub>	CV 10 cycles, -0,8 V à 0,8 V, 50 mV/s	Chimique : méthanol/acide acétique (90/10), 20 min	[141]
MWCNTs/GCE	Dopamine	0,1 M LiClO <sub>4</sub> , 26 M Py, 20 M dopamine, 100% eau	CV 5 cycles, -0,8 V à 1 V, 100 mV/s	Electrochimique : -0,6 and 1 V, 0,1 M KCl, 50 mM PBS (nombre de cycles non spécifié)	[144]
GO-MWCNTs/GCE	Rutoside	0,1 M LiClO <sub>4</sub> , 0,5 mM Py, 20 µM rutoside, 100% eau	CV 8 cycles, -0,6 V à 1,8 V, 50 mV/s	Chimique : NaOH 0,2 M, 100% éthanol	[145]
Nickel nanoparticules/r GO/GCE	Myo-inositol	0,1 M LiClO <sub>4</sub> , 7 mM myo-inositol, 25 mM Py, 100% eau	CV 10 cycles, 0 V à 1,0 V, 50 mV/s	Electrochimique : CV 8 cycles, 0 V à 1,8 V, 0,1 M NaOH, 50 mV/s	[146]

## 4. Capteurs MIP à base de graphène

### 4.1. Capteurs MIP sur graphène désordonné

Lors de la recherche bibliographique sur les capteurs MIP à base de graphène avec des mots-clés tels que « graphene », « MIP », « electropolymerization », « polypyrrole » ou « monolayer », les articles obtenus sont, dans la grande majorité des cas, des études réalisées sur des électrodes à base de graphène, mais sous des formes très différentes de celles recherchées dans cette thèse. En effet, le terme « graphène » est utilisé pour désigner des matériaux dont le nombre de couches n'est pas maîtrisé, dont les propriétés sont très éloignées d'un graphène monocouche tel que décrit par A. Geim et K. Novoselov [34] ou alors déposés sur des matériaux conducteurs tels que du carbone vitreux [147] ce qui ne permet pas d'attribuer l'activité électrochimique au graphène seul, sans doute sur l'influence du substrat. Par exemple, une revue de littérature récente, intitulée « Synergie entre le graphène et les polymères à empreintes moléculaires dans le développement de capteurs électrochimiques pour les analyses agroalimentaires et environnementales », cite 34 articles. Parmi eux, 23 présentent des électrodes où des formes de graphène désordonné sont déposées sur électrode de carbone vitreux (GCE), 5 sur des électrodes sérigraphiées par encre de carbone (SPE), 6 sur de l'or ou couplées à des nanoparticules d'or. De même, trois autres revues datant de 2019 à 2021 présentent chacune des électrodes MIP/Graphène, mais toujours très éloignées d'une forme de graphène idéal [3], [117], [136]. Le seul article présentant un MIP sur FLG (ici, pour du 1LG-CVD) est issu des travaux de Adams *et al.* [148] en 2019. Ce travail porte sur un capteur de gaz (salicylate de méthyle) dont le MIP est réalisé par l'électropolymérisation de polyphénol en présence de la molécule cible, par un cycle de -0,1 V à 0,9 V. L'extraction se fait par simple immersion dans de l'eau pendant une nuit. La détection se fait ensuite par changement de l'impédance du MIP/graphène lorsque des molécules de salicylate de méthyle entrent en contact avec le MIP. La régénération du capteur entre deux mesures, se fait par purge de la chambre de mesure avec de l'air pendant plusieurs minutes. Il s'agit du seul article que nous ayons trouvé présentant un MIP/FLG et il est très différent du capteur électrochimique que nous cherchons à développer dans cette thèse. Cela nous permet de confirmer le caractère innovant de notre travail.

## 4.2. Electropolymérisation sur graphène monocouche

Ce manque de littérature peut être élargi aussi sur un domaine plus vaste : l'électropolymérisation de polymères sur graphène à faible nombre de couches (FLG). Le Tableau 3 présente tous les travaux que nous avons pu trouver traitant de polymérisation sur FLG. Il a été ajouté à cette liste, l'exemple de capteurs présentant des caractéristiques proches de ce que nous visons comme objectif de réalisation au cours de cette thèse. Les travaux de thèse de I. Sadriu (réalisés à l'ICMN) [121], présentent des résultats d'électropolymérisation de MIP-PPy sur des électrodes de poudre de graphène exfoliée électrochimiquement à partir d'un barreau de graphite. Ces résultats ont permis la détection d'isoproturon atteignant des limites de détection de 13,6 µg/L. Le choix de la méthode d'électropolymérisation s'est porté sur la chronoampérométrie car cette méthode présentait de meilleures performances de détection pour des MIP/GCE.

Tang *et al.* [149] proposent une croissance de PPy par chronoampérométrie pulsée pour obtenir un film fin de l'ordre de la vingtaine de nanomètres, mais aucun voltampérogramme d'électropolymérisation n'est présenté et les temps des impulsions ne sont pas précisés. Toutes les autres études réalisent leur électropolymérisation de polymère par CV. Les capteurs présentés portent sur la détection de gaz, tels que l'ammoniac (NH<sub>3</sub>), le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) et le salicylate de méthyle ou pour des capteurs en milieu liquide de pH, d'enzymes, de dopamine, d'acide urique, de guanine et d'adénine. Les capteurs de gaz mesurent des variations de résistance dans un canal de graphène [149], [150] ou une variation d'impédance [148]. Les capteurs en milieu liquide mesurent les signaux électrochimiques de l'espèce cible [151], [152] ou, pour la mesure de pH, le MIP/graphène est utilisé comme transistor à effet de champ (FET) et le changement de pH est tracé en fonction de la tension du point de Dirac. De la même façon que pour le Tableau 2, les informations sur le choix des méthodes d'électropolymérisation ne sont pas données. Cette étude bibliographique nous permet de voir que le champ de recherche de l'électropolymérisation sur FLG est encore largement inexploré tout comme celui des capteurs électrochimique MIP/FLG.

En sortant du domaine de la fonctionnalisation de surface par MIP, nous pouvons tout de même trouver d'autres techniques de fonctionnalisation de surface qui ont été faites sur FLG. Par exemple, de l'électro-réduction de sels de diazonium sur 1LG-CVD-FET [153], [154] ou sur canal de graphène épitaxié (EG) (SiC 000 $\bar{1}$ ) [155]. Seulement, ces électro-greffages ne sont pas sélectifs à une molécule cible donnée et sont plus adaptés à la détection de cations métalliques [156].

Tableau 3 : Etat de l'art de la polymérisation sur FLG. GCE : électrode de carbone vitreux, 1LG-CVD : Monocouche de graphène obtenue par dépôt chimique en phase vapeur.

Electrode	Polymère	Molécule détectée	Composition de la solution d'électropolymérisation	Paramètres d'électro-polymérisation	
Graphène exfolié électrochimiquement	PPy	Capteur liquide : Isoproturon	10 mM Py, 0,1 M LiClO <sub>4</sub> , 1 mM isoproturon, éthanol/eau (20/80)	CA 1,1 V, 600 s	[121]
1LG-CVD et 1LG-exfoliation mécanique	Oxyde de polyphénylène	Aucune	50 mM phénol, 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 100% eau	CV 360 cycles, 0,1 à 0,9V, 100 mV/s	[157]
1LG-CVD	Polyphénol	Capteur gaz : salicylate de méthyle	5 mM phénol, PBS (pH 7,4), 28 mM of salicylate de méthyle	CV 1 cycle, -0,1 à 0,9 V, 30 mV/s	[148]
1LG-CVD	PPy	Capteur gaz : NH <sub>3</sub>	0,35 ml Py, 0,6 g NaClO <sub>4</sub> , 50 ml acetonitrile	« Voltage pulse » 0,9 V, 2 cycles	[149]
1LG-CVD	PPy	Capteur gaz : NO <sub>2</sub> & NH <sub>3</sub>	1,42 g acide camphosulfonique, 0,35 ml Py, 50 ml eau	CV 1, 2, 10 ou 70 cycles, 0 à 0,65 V, 5 mV/s	[150]
1LG-CVD	Polymère 1,5-diaminona phtalene (pDAN)	Capteur liquide : enzyme Peroxydase de raifort	10 mM 1,5-diaminonaphtalene, 0,25 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CV 25 cycles, 0 à 0,9 V, 50 mV/s	[151]
1LG-CVD	Glycine polymérisée (poly-Gly)	Capteur liquide : Dopamine, acide urique, guanine et adénine	5 mM glycine, 0,1 M PBS (pH 4,0)	CV 25 cycles, -0,6 à 1,4 V, 50 mV/s	[152]
1LG-CVD	3,4-DHB	Capteur liquide : Mesure de pH	1 mM 3,4-DHB, 0,1 M Tris buffer (pH 8.21), 0.1 M NaNO <sub>3</sub>	CV 5 cycles, 0,2 à 0,8 V, 20 mV/s	[158]

Une dernière observation importante qui ressort de ce tableau est l'absence d'électropolymérisation sur graphène épitaxié (EG). Deux axes de réflexion peuvent expliquer ce manque d'études sur EG. Premièrement, les expérimentations en électrochimie demandent un grand nombre d'électrodes pour avoir une certaine reproductibilité. Or la méthode de fabrication d'EG reste très coûteuse en comparaison avec les autres modes de synthèse de graphène, diminuant donc le nombre d'échantillons disponibles.

Deuxièmement, la recherche sur l'EG porte essentiellement sur des applications dans le domaine de la microélectronique ou des capteurs basés sur des mesures électriques. Les équipes de recherche spécialisées dans la croissance d'EG ont donc rarement des compétences transversales en électrochimie, ce qui limite les possibilités de recherche d'applications pour des capteurs électrochimiques.



# **Chapitre 2 : Techniques expérimentales**



Dans ce chapitre, nous allons présenter une vue d'ensemble des techniques expérimentales utilisées durant cette thèse. Tout d'abord, nous détaillerons les deux méthodes de croissance à partir desquelles les échantillons de graphène utilisés dans cette étude ont été obtenus. Ensuite, nous décrirons les techniques de spectroscopie Raman, de microscopie à force atomique, de microscopie optique et de caractérisation électrique qui ont permis la caractérisation de nos échantillons. Pour finir, les méthodes électrochimiques utilisées seront exposées.

## 1. Croissance du graphène

### 1.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Les échantillons de graphène CVD utilisés dans cette thèse ont tous été obtenus par croissance sur feuillet de cuivre. Il ne sera donc pas rappelé à chaque fois le matériau de croissance puisque que celui-ci est inchangé dans le cas d'échantillons CVD. La majorité des échantillons utilisés dans cette étude ont été fournis par la société Annealsys (<https://www.annealsys.com>). La croissance est réalisée dans un four de traitement thermique rapide (RTP AS-One) conçu pour le développement de procédés de recuit thermique rapide et de dépôt en phase vapeur. Le chauffage est assuré par des lampes halogènes infrarouges. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple en contact avec le support de l'échantillon (suscepteur de graphite). Les substrats de cuivre, de 25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, sont achetés chez Alfa-Aesar sous les références 13382AA ou 46986AA. Ils sont ensuite découpés selon la forme souhaitée, dans la majeure partie des cas, en rectangles de 7x10 mm.

Les profils de température, de gaz et de pression sont présentés sur la Figure 19. Les substrats sont introduits dans le four, puis une mise sous vide est effectuée jusqu'à atteindre  $10^{-1}$  mbar. Ensuite, la température est augmentée jusqu'à atteindre 970°C. Une fois cette température atteinte, 50 sccm de  $\text{CH}_4$  sont injectés pendant 575 s. Les lampes sont ensuite éteintes pour permettre au four de revenir à température ambiante. En parallèle, une purge du four est faite en injectant 1500 sccm de  $\text{N}_2$ . Après ouverture du four, les échantillons sont placés dans une boîte en plastique. La croissance d'une dizaine d'échantillons de graphène peut être réalisée en une journée, pour une durée totale de préparation d'environ 2 heures.

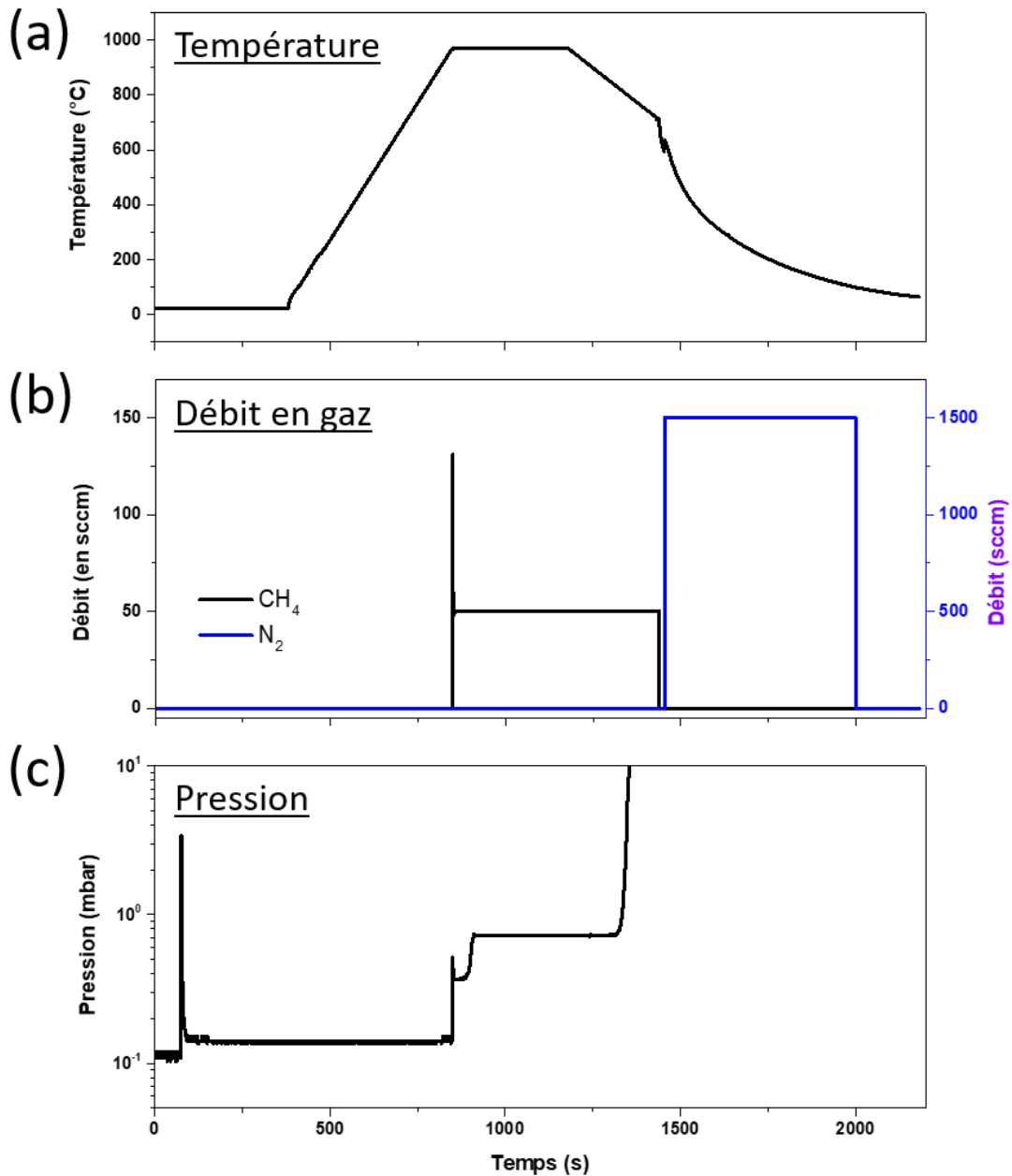


Figure 19 : Exemple de (a) profil thermique, (b) profil de gaz et (c) profil de pression d'une croissance de graphène CVD.

Etant déposés sur du cuivre, les échantillons de graphène ainsi obtenus ne peuvent pas être utilisés directement comme électrode. Un transfert du graphène doit être réalisé sur un substrat isolant. Le détail des choix et du développement du protocole de transfert du graphène seront exposés dans le chapitre 3.

## 1.2. Sublimation du carbure de silicium

Les échantillons de graphène épitaxié utilisés dans cette thèse ont tous été synthétisés avec le même protocole de croissance. Les substrats de carbure de silicium (SiC) de 4 pouces ont été achetés chez Tankeblue (<http://www.tankeblue.com>). Ce sont des wafers de 4H-SiC de 0,5 mm d'épaisseur, semi-isolants. La surface d'intérêt, supposée plane selon le plan (0001), possède un léger miscut (selon le fournisseur, de  $\pm 0,5^\circ$ ), ce qui induit une légère inclinaison à la surface de travail. Une étude sur ce miscut est disponible dans les travaux de thèse de H. Hrich [72], [159]. Les wafers sont ensuite polis par l'entreprise Novasic (<https://www.novasic.com>) sur les faces Si et C. Les wafers sont découpés en salle blanche de manière à obtenir des substrats de taille 6x6 mm<sup>2</sup> ou 10x10 mm<sup>2</sup>. Avant d'être intégrés dans le four, les substrats sont nettoyés sous ultrasons pendant 10 minutes à l'acétone et 3 minutes à l'isopropanol. Ensuite, le substrat est séché à l'argon avant d'être déposé dans le four. Un seul échantillon est réalisé par protocole de croissance.

Les croissances ont toutes été effectuées dans un four Zenith 100 de chez Annealsys. Ce four, capable d'atteindre des températures de 2000 °C, utilise des résistances de tungstène situées au-dessus et en-dessous du porte-substrat, à l'intérieur du réacteur. La température est mesurée par deux pyromètres, chacun placé en face d'un des deux côtés du porte-substrat. Le déroulement d'une croissance est décrit ci-dessous :

Le four est mis sous vide jusqu'à atteindre une valeur de  $10^{-6}$  mbar. Une fois cette pression atteinte, le protocole est lancé. La Figure 20 montre le profil thermique enregistré lors d'une croissance. La pression et le flux de gaz restent constants durant tout le recuit, avec une pression de 50 mbar et un flux de gaz de 800 sccm. En début de croissance, la composition en gaz est la suivante : 50 sccm de H<sub>2</sub> et 750 sccm d'Ar. Une première montée en température est réalisée, jusqu'à 1240 °C. Sous cette température et dans ces conditions, aucune réorganisation de surface du SiC n'est observée. A partir de cette température, une rampe de 0,2 °C/s est appliquée pour atteindre 1500°C. Cette température est maintenue fixe pendant 900 s, durant laquelle survient la réorganisation de surface (fusion des terrasses et changement de leur morphologie) et la sublimation des atomes de Si commence. Puis, le flux d'H<sub>2</sub> est arrêté et une deuxième rampe de 0,2 °C/s permet de monter jusqu'à 1760 °C. Un dernier plateau de 300 s est maintenu à 1760 °C. La couche tampon est entièrement formée, suivie par une ou plusieurs couches de graphène. Après cela, l'alimentation des résistances est stoppée et le four refroidit par inertie thermique. Une fois à température ambiante, le four est purgé plusieurs fois avec du N<sub>2</sub> pour s'assurer que tous les résidus de gaz sont éliminés. Après ouverture de la porte du four, l'échantillon est stocké dans une boîte en plastique à température ambiante [72]. Le graphène est donc exposé à l'air ambiant. En additionnant les

étapes de préparation du substrat, la mise sous vide du four, la croissance puis le retour à température ambiante, au maximum un échantillon est produit par jour.

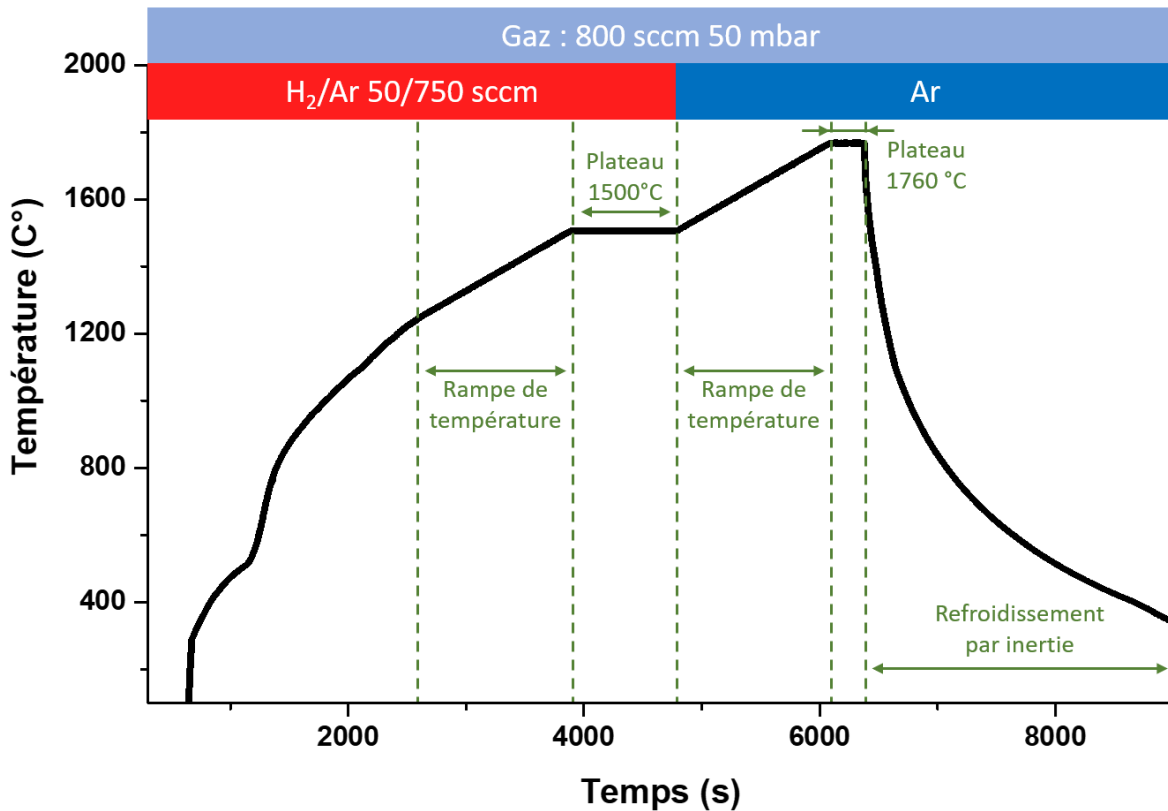


Figure 20 : Profil thermique d'une croissance de graphène épitaxié par sublimation du SiC(0001).

Les croissances de graphène épitaxié réalisées au sein du L2C ont fait l'objet de plusieurs années de recherche et plusieurs thèses [4], [5], [71], [72]. Le protocole choisi, tel que présenté ci-dessus, permet l'obtention d'une surface d'échantillon couverte au minimum par une couche de 1LG sur l'ensemble de celle-ci. Dans les faits, comme évoqué dans le chapitre 1, cette couverture complète de surface entraîne irrémédiablement la présence de 2LG voir 3LG sur une partie de l'échantillon. Dans le chapitre 4, il sera montré que la proportion de 1LG/FLG est d'environ 60/30%.

Les croissances de graphène CVD et de graphène épitaxié n'ont pas été réalisées par moi-même, mais respectivement par Vincent Astié, chercheur en R&D à Annealsys et Haitham Hrich, ancien doctorant au L2C.

## 2. Techniques de caractérisation

### 2.1. Raman

#### 2.1.1. Généralités

La spectroscopie Raman est une méthode de caractérisation non destructive permettant d'étudier la composition moléculaire et la structure externe d'un matériau. Découvert en 1928 [160], cette méthode consiste à exposer un échantillon à une lumière monochromatique et à observer les modifications de fréquence de cette lumière diffusée après son interaction avec le milieu. Ce décalage en fréquence est appelé « effet Raman » et est dû à une perte ou un gain d'énergie des photons inélastiques émis par l'objet observé par rapport aux photons incidents. En effet, lorsqu'une lumière monochromatique, dans notre cas un laser, entre en contact avec les molécules d'un milieu, la majorité des photons diffusés n'échange pas d'énergie avec le milieu (diffusion élastique). Ils possèdent donc la même longueur d'onde que les photons émis. Il s'agit dans ce cas d'une diffusion Rayleigh représenté à gauche de la Figure 21. Cependant, une infime partie ( $\approx 1$  photon sur 10 millions [161]) peut avoir un échange d'énergie avec le milieu, ce qui engendre alors une hausse virtuelle de son potentiel énergétique. La molécule possédant alors un niveau d'énergie vibratoire différent, produira un photon d'énergie différente lors de sa relaxation. On parle alors de diffusion inélastique, visible au centre et à droite de la Figure 21.

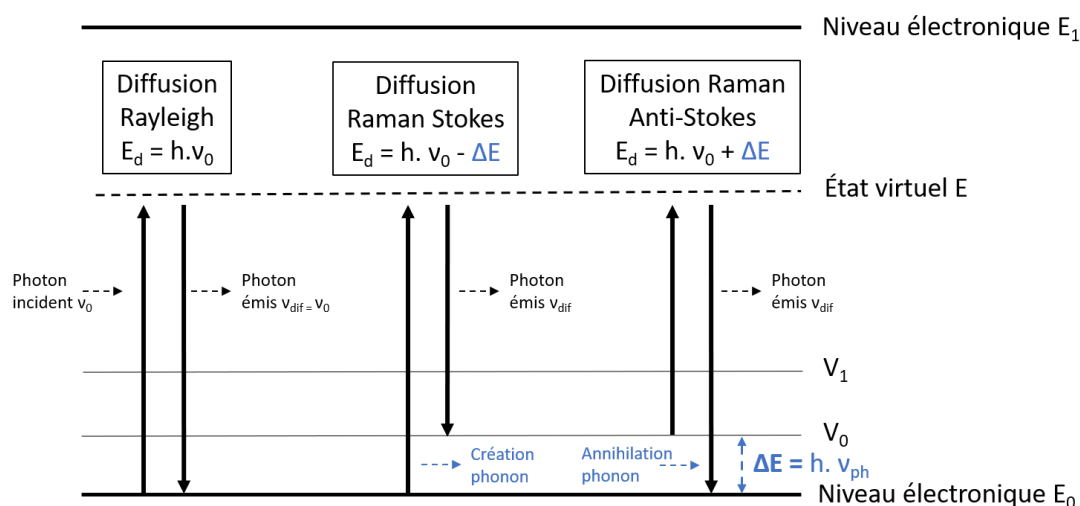


Figure 21 : Diagramme énergétique de l'effet Raman : Mécanisme de diffusion lors d'une excitation laser.

Pour expliquer le diagramme de la Figure 21, il faut se pencher sur le moment dipolaire induit par le transfert d'énergie entre les photons et la molécule lorsque le champ électrique d'une excitation laser interagit avec le milieu étudié. Ce moment dipolaire  $P$  est décrit de la façon suivante :

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

Avec  $\alpha$  la polarisabilité,  $\nu_0$  la fréquence du laser et  $E_0$  l'amplitude de vibration du champ. Pour un faible déplacement nucléaire  $q$ , il est possible de développer la polarisabilité en série de Taylor autour de la position d'équilibre, le moment dipolaire est alors défini par [162]:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_p)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_p)t)]$$

Avec  $q_0$  la position d'équilibre et  $\nu_p$  la fréquence de vibration du phonon. On remarque trois termes correspondants, de gauche à droite à : la diffusion Rayleigh, pour laquelle le dipôle oscille à la même fréquence que le laser, la diffusion Raman anti-Stokes  $\nu_0 + \nu_p$  pour l'absorption d'un phonon, et la diffusion Stokes  $\nu_0 - \nu_p$  pour une émission.

Pour chaque fréquence de vibration  $\nu$  des liaisons interatomiques d'une molécule, il est possible de faire correspondre une énergie  $E$ , que l'on représente par  $E_0, E_1, E_2$  etc. Les écarts entre ces niveaux d'énergie, noté  $\Delta E$  sont notés de la façon suivante.

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h \cdot \nu_p = h \cdot c \cdot \bar{\nu}_p$$

Avec  $h$  et  $c$  la constante de Planck et la vitesse de la lumière. Afin de ne pas avoir à travailler avec des fréquences de vibration moléculaire (de l'ordre de  $10^{12}$  ou  $10^{13}$  Hertz), on préfère utiliser le « nombre d'onde » qui s'exprime en  $\text{cm}^{-1}$  et qui est relié à la fréquence par  $\bar{\nu} = \frac{\nu}{c}$ . De plus, on fait coïncider le zéro de notre échelle de nombre d'onde avec celui de la radiation incidente. Autrement dit, la position  $0 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la bande de la Rayleigh.

À température ambiante, la probabilité d'observer une transition anti-Stokes, c'est-à-dire une transition d'électron partant d'un niveau moins peuplé, est plus faible que celle d'observer une transition Stokes. En effet, l'intensité de la diffusion Raman est liée à la population de l'état initial  $n$  de la molécule obéissant à la statistique de Boltzmann :

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)-1}}$$

Avec  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  la constante de Boltzmann,  $\hbar$  la constante de Planck réduite ( $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ) ( $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ ),  $T$  la température (en  $K$ ) et  $\omega$  la fréquence vibrationnelle (en  $\text{rad/s}$ ). La diffusion correspondant à un changement de l'état quantique vibrationnel, soit +1 pour une raie Stokes (s) ou -1 pour une raie anti-Stokes (as), l'intensité d'une même raie Stokes et anti-Stokes est proportionnelle à cette transition de niveau et le rapport de ces raies s'écrit :

$$\frac{I_s}{I_{as}} \approx \frac{n(\omega) + 1}{n(\omega)} = e^{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}$$

On voit donc bien que l'intensité des raies est directement liée aux conditions de température des mesures. De plus, ces deux types de transitions étant symétriques par rapport à la vibration Rayleigh, on travaille dans la grande majorité des cas avec des nombres d'onde positifs.

Les spectres Raman obtenus présentent donc le décalage en énergie des différents modes de vibrations d'un échantillon par rapport à la source d'excitation. La formule utilisée est la suivante :

$$\Delta\omega = \left( \frac{10^7}{\lambda_0} - \frac{10^7}{\lambda_1} \right)$$

Avec  $\Delta\omega$  le décalage Raman en  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\lambda_0$  la longueur d'onde d'excitation et  $\lambda_1$  le spectre Raman en longueur d'onde en nm. Comme représenté sur la Figure 22, l'analyse de chaque pic (position, décalage, largeur et intensité) pourra apporter des informations sur la structure chimique de nos échantillons ainsi que les composés de ceux-ci. Nous allons ainsi dans la prochaine partie nous intéresser au cas particulier du graphène.

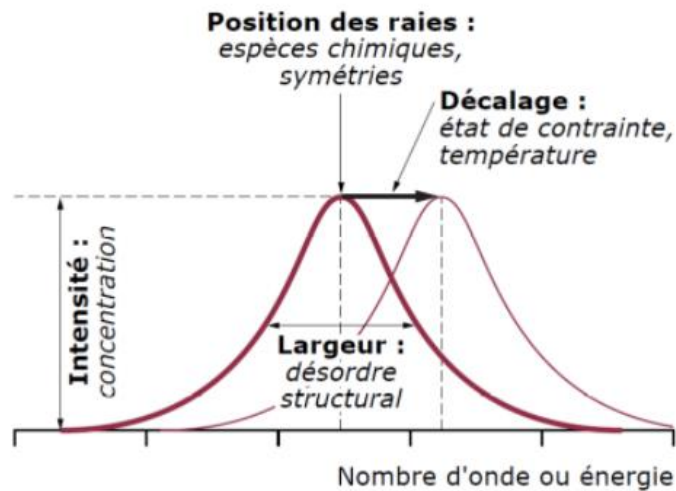


Figure 22 : Informations données par une raie Raman, tirée de [163].

Dans ce manuscrit, nous désignerons le décalage d'un pic vers des nombres d'onde plus élevés : blue shift et un décalage vers des nombres d'onde plus faibles : red shift.

### 2.1.2. Raman du graphène

La spectroscopie Raman est très largement utilisée pour la caractérisation des matériaux carbonés et notamment le graphène. Seuls quelques modes de vibration sont actifs au Raman et observables expérimentalement. Un spectre Raman typique d'un feuillet de graphène est illustré sur la Figure 23a, avec ses deux raies principales, G et 2D (ou parfois appelée G'), ainsi que la bande apparaissant en cas de présence de défauts, la bande D.

La bande G, située autour de  $1580\text{ cm}^{-1}$ , est attribuée à la résonance des phonons  $E_{2g}$  au centre de la zone de Brillouin  $\Gamma$ , représentant les vibrations dans le plan (phonon iTO (vibration transverse optique) ou iLO (vibration longitudinale optique) des liaisons carbone-carbone  $sp^2$ , comme montré sur la Figure 23b. Elle résulte de processus de diffusion Raman du premier ordre. La bande 2D, observée à des fréquences plus élevées, généralement vers  $2700\text{ cm}^{-1}$  pour le 1LG, est associée à des processus de double résonance. Elle provient principalement des phonons iTO du second ordre, impliquant des transitions simultanées entre des états électroniques au voisinage du point K (Figure 23c). Les bandes G et 2D seront toujours actives en cas de présence de graphène contrairement à la bande D qui n'est active qu'en présence de défauts structuraux. La bande D provient d'un phonon iTO autour du point K et son activité Raman est médiée par un mécanisme de double résonance dans lequel l'électron ou le trou photoexcité est diffusé par un phonon et rétrodiffusé par un défaut qui assure la conservation de la quantité de mouvement dans le processus [164], [165].

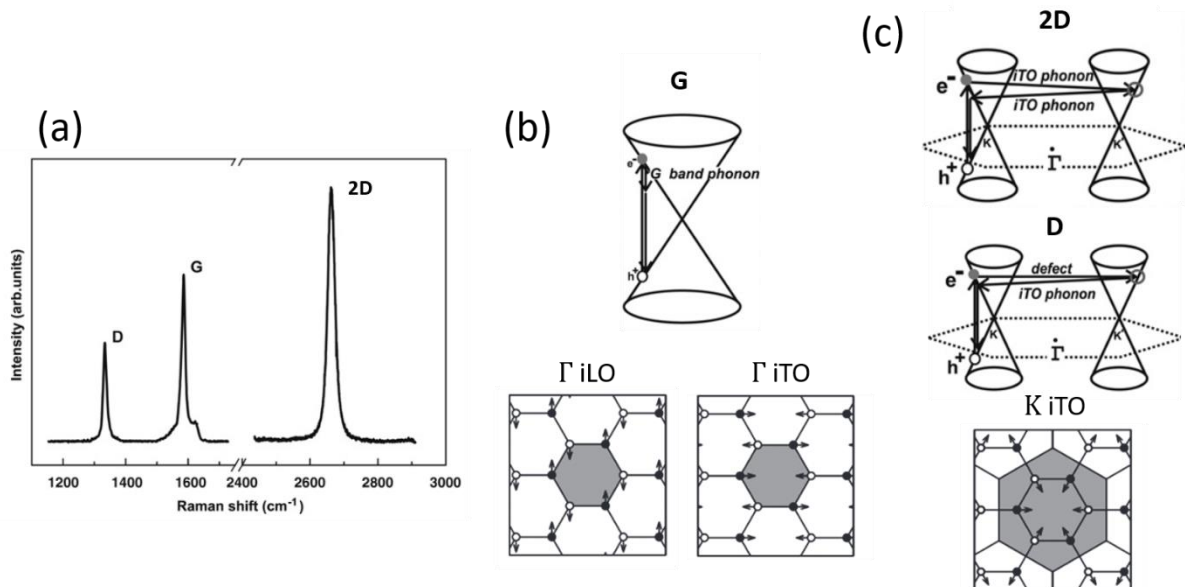


Figure 23 : (a) Spectre Raman d'un bord de graphène avec des défauts. (b) et (c) Représentations schématiques des modes actifs Raman dans le graphène et des vibrations du réseau cristallin pour (b) le processus du premier ordre dans la bande G et (c) le processus de résonance du second ordre de la bande 2D et D. Tiré de [45], [165].



La Figure 24 présente des spectres Raman typiques d'échantillons de graphène utilisés dans cette thèse. Pour le graphène CVD transféré sur Si/SiO<sub>2</sub> (en rouge), les bandes G et 2D sont très nettement visibles à 1593 cm<sup>-1</sup> et 2694 cm<sup>-1</sup>. Un très léger pic de la bande D est visible à 1350 cm<sup>-1</sup>. L'utilisation d'un espaceur de SiO<sub>2</sub> de 300 nm permet d'exalter le signal du graphène tout comme pour l'observation optique [47]. Pour le graphène épitaxié, l'analyse des spectres est plus complexe. En effet, la signature Raman du substrat de SiC se superpose par endroits avec celle du graphène. La Figure 24, en noir, montre le spectre du substrat de SiC, un massif allant de 1450 cm<sup>-1</sup> à 1940 cm<sup>-1</sup> est présent. Il s'agit du signal du second ordre du SiC. Sur cette figure, le spectre du graphène épitaxié apparaît en bleu, avec le pic G à 1597 cm<sup>-1</sup>. Pour améliorer l'analyse des spectres Raman, des méthodes de soustraction du signal du SiC sont possibles. Pour cela, un spectre Raman doit être fait sur un substrat de référence correspondant au même wafer que l'échantillon de graphène analysé, le même jour et avec les mêmes paramètres de mesure. En plus de cela, pour des informations supplémentaires sur le nombre de couches de graphène, une normalisation peut être faite à partir du spectre Raman d'un échantillon de HOPG [166]. Les méthodes de détermination du nombre de couches de graphène seront discutées dans le chapitre 4 avec une étude sur les différents paramètres qu'il est possible d'analyser.

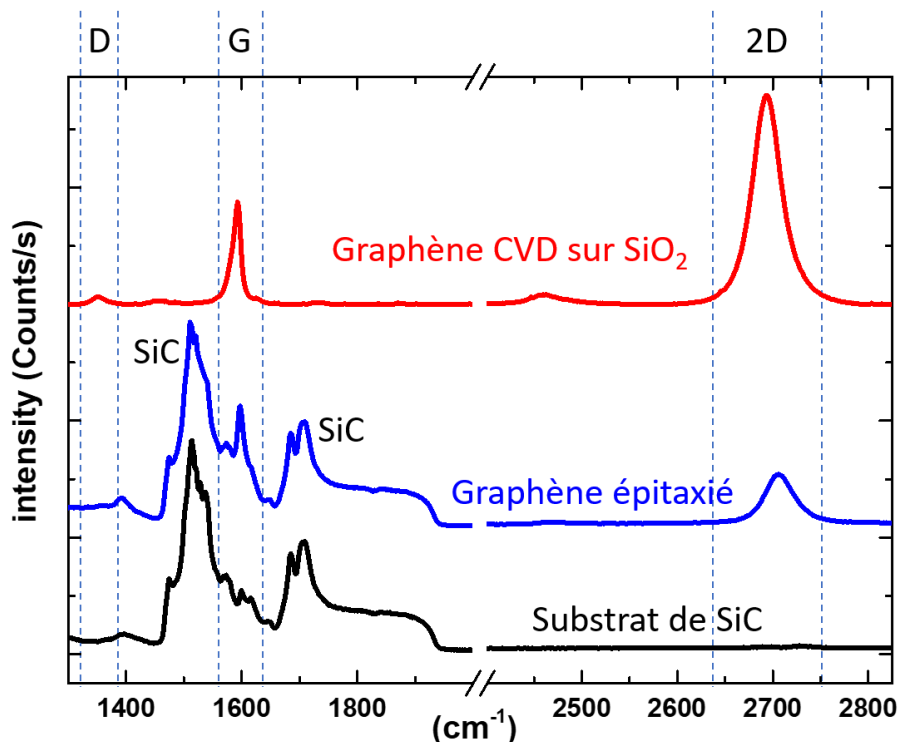


Figure 24 : Spectre Raman typique d'un substrat de SiC (en noir), d'un graphène épitaxié sur SiC (en bleu) et d'un graphène CVD sur Si/SiO<sub>2</sub> (en rouge). Les bandes caractéristiques du graphène D, G et 2D sont délimitées par des pointillés bleus.

Les mesures Raman ont été réalisées à l'aide du système Invia Qontor de chez Renishaw équipé d'un laser d'énergie d'excitation de 2,41 eV (longueur d'onde du laser = 514,5 nm). La lumière diffusée Raman a été dispersée par un réseau holographique de 1800 lignes/mm et détectée par une caméra CCD. La température de la salle d'expérimentation est maintenue continuellement à 20 °C. Les cartographies ont été réalisées à l'aide d'un système de « LiveTrack », qui permet une mise point automatique du laser en temps réel pendant la collecte des données.

Dans cette thèse, la spectroscopie Raman a été utilisée pour vérifier la qualité cristalline du graphène aux différentes étapes du développement des électrodes et pour identifier et quantifier les 1LG, 2LG et FLG de graphène épitaxié via des cartographies.

## 2.2. Microscope à force atomique

### 2.2.1. Généralités

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique de caractérisation de surface fondée sur le principe de la détection des forces interatomiques à l'échelle nanométrique. L'AFM permet la visualisation tridimensionnelle des échantillons avec une résolution atomique. Son fonctionnement, illustré sur la Figure 25, repose sur un levier (ou cantilever) microscopique au bout duquel se trouve une pointe qui interagit avec la surface de l'échantillon, mesurant les forces d'attraction ou de répulsion entre les atomes. Lorsque la pointe du levier est approchée de la surface de l'échantillon, les forces interatomiques entre la pointe et les atomes de la surface provoquent une déviation du levier. Cette déviation entraîne un changement de position du faisceau laser qui est dirigé sur le dos du cantilever. La position du faisceau laser, qui est elle-même réfléchi sur un photodétecteur, change en conséquence. En balayant la surface d'un échantillon, il est possible de d'obtenir une cartographie de la topographie, de la rugosité et des propriétés mécaniques des surfaces balayées.

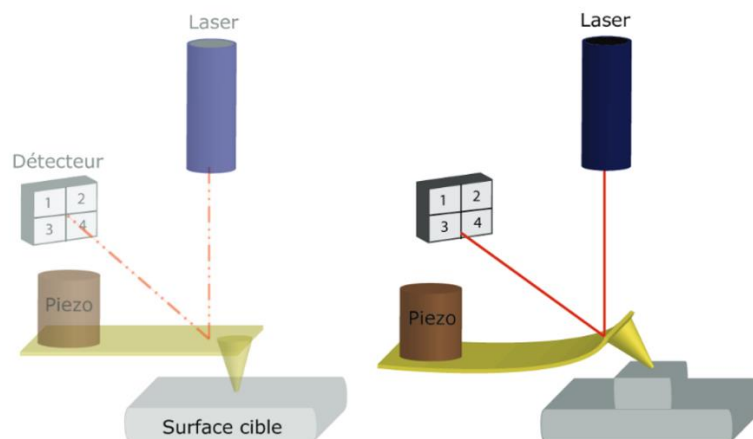


Figure 25 : Schéma du principe de fonctionnement de l'AFM. Adapté de [167].

La microscopie à force atomique offre une multitude de modes de mesure différents qui permettent de caractériser les propriétés de n'importe quel échantillon, de la topographie de surface à haute résolution aux propriétés électriques ou magnétiques. Au cours de cette thèse, trois modes ont été utilisés et sont donc détaillés ci-dessous.

### **2.2.2. Topographie : Mode Contact et Tapping**

Le mode contact est le mode le plus ancien de l'AFM, celui utilisé historiquement lorsque cette méthode de microscopie a été développée. En mode contact, la pointe du microscope est maintenue en contact direct avec l'échantillon pendant toute la durée de l'analyse. La déviation de la pointe est provoquée par les forces répulsives entre la pointe et les atomes de l'échantillon. Cela permet une acquisition rapide des données topographiques et mécaniques de la surface de l'échantillon. Cependant, le contact constant entre la pointe et l'échantillon peut entraîner une usure prématurée de la pointe et des dommages potentiels à l'échantillon.

Pour pallier ce risque de dégradation de l'échantillon, le mode tapping peut être utilisé. Dans ce mode, le levier oscille à sa fréquence propre de résonance ou proche de celle-ci. La pointe n'est donc pas en contact constant avec la surface mais seulement au point d'inflexion inférieur de l'oscillation. Lorsque la pointe interagit avec la surface de l'échantillon, sa fréquence de résonance change. Pour retrouver sa résonance initiale, l'appareil ajuste sa distance avec l'échantillon. En maintenant une fréquence et donc une distance constante, il est possible de reconstruire la topographie de l'échantillon.

En étudiant les modifications de phase du signal, il est aussi possible d'obtenir des informations sur la distribution mécanique du matériau. Le décalage de phase de l'oscillation réelle du levier par rapport à celle de la commande dépend des interactions à courte portée spécifiques au matériau, telles que l'élasticité, l'adhérence et la rigidité. Des inhomogénéités mécaniques dans le matériau se traduiront par une modification du signal de phase. Cependant, comme plusieurs effets différents agissent simultanément sur le signal de phase, l'imagerie de phase se limite à des informations qualitatives et n'est utilisée que pour obtenir rapidement des informations sur un échantillon [168]. Pour des informations quantitatives sur les propriétés mécaniques, il est conseillé d'utiliser le mode « PeakForce Quantitative Nanomechanics » (PF-QNM). La Figure 26a montre un exemple d'image de la topographie de la surface d'un échantillon de graphène épitaxié réalisé à l'AFM en mode tapping. Son image de phase associée est montrée sur la Figure 26b. Les mêmes codes couleurs seront conservés tout au long du manuscrit, avec la topographie en « Gold » et la phase en « Blue ».

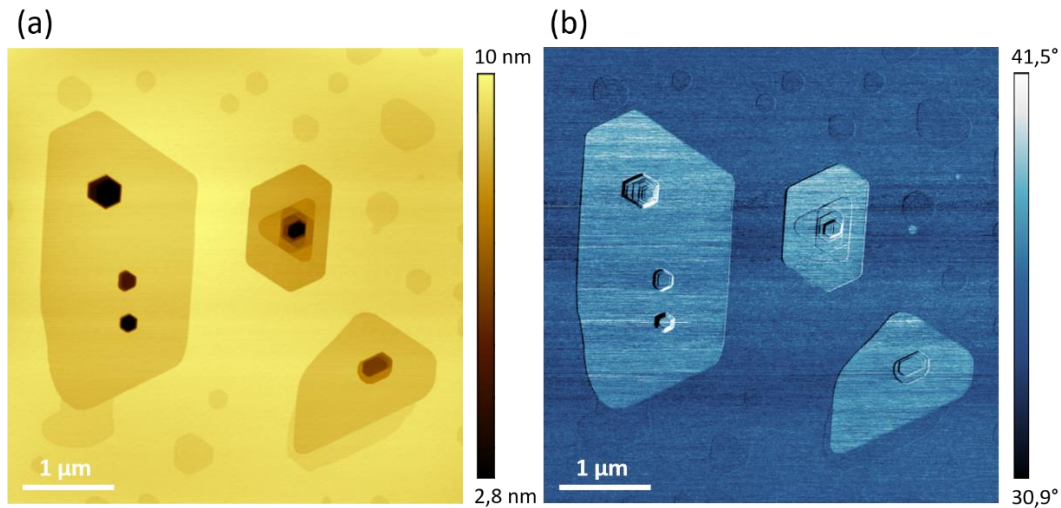


Figure 26 : Images AFM en mode tapping d'une surface de graphène épitaxié. (a) Image topographique et (b) image de phase.

Durant cette thèse, les images topographiques réalisées à l'AFM en mode tapping ont été utilisées pour observer la morphologie de surface des échantillons de graphène et des MIP, mesurer les rugosités de surface et les épaisseurs des MIP. La phase a été utilisée pour identifier les zones de FLG des échantillons de graphène épitaxié.

### 2.2.3. Propriétés mécaniques : Mode PeakForce Quantitative Nanomechanics (PF-QNM)

Dans la partie consacrée au mode tapping, l'utilisation de la phase a été évoquée comme un moyen de sonder les propriétés mécaniques d'une surface. Seulement, les résultats obtenus sont imprévisibles et parfois mal compris. Pour obtenir des informations quantitatives sur les propriétés nanomécaniques telles que le module d'Young et la force d'adhésion d'un matériau, il existe le mode PF-QNM.

Comme dans le mode tapping, le levier oscille à la surface de l'échantillon, mais ici, la pointe exerce une pression périodique sur la surface. Les forces d'interaction (attraction, répulsion) sont mesurées, à l'approche de la pointe sur la surface et lors de son retrait par la déflexion du levier (Figure 27a). En plus de la topographie, comme montré sur la Figure 27b, à chaque point, il est possible de tirer des informations mécaniques de l'échantillon, telles que la raideur (directement liée au module d'Young), l'adhésion, l'indentation et la dissipation.

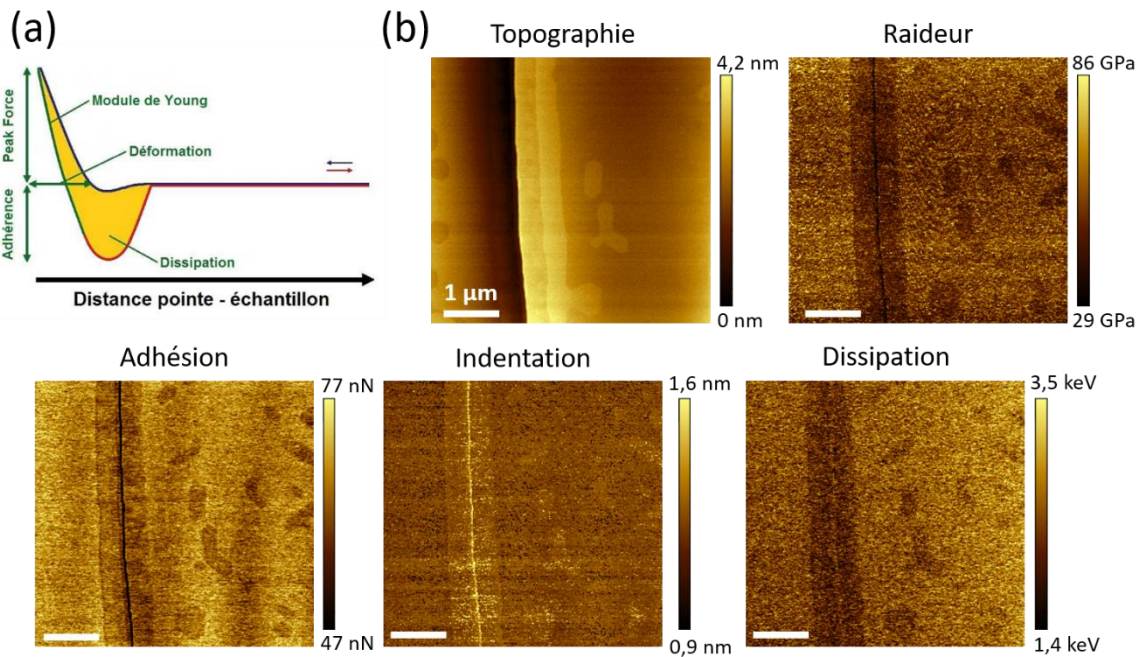


Figure 27 : (a) Exemple d'une courbe de force mesurée en mode PF-QNM retracée en fonction de la distance entre l'échantillon et la pointe. Les informations qu'il est possible d'extraire de la courbe sont ajoutées à celle-ci [169]. (b) Images AFM en mode PF-QNM d'une surface de graphène épitaxié à l'interface entre deux marches de SiC.

Pour mesurer le module d'Young, l'expérimentation doit être calibrée à partir d'un échantillon de référence dont le module d'Young est connu. Au cours de cette thèse, le mode PF-QNM a été utilisé afin de mesurer la différence de module d'Young entre des zones de 1LG et 2LG de graphène épitaxié.

#### 2.2.4. Propriétés électriques : Mode KPFM

La microscopie à sonde Kelvin (Kelvin probe force microscopy (KPFM)), aussi appelé microscopie à potentiel de surface, est une technique de caractérisation largement utilisée pour étudier les propriétés électriques de surface de divers échantillons conducteurs ou semi-conducteurs. Avec une pointe conductrice adaptée, le mode KPFM, couplé à la technique de tapping de l'AFM, permet de fournir des résultats quantitatifs sur la distribution locale du potentiel de surface ou, s'il est calibré, du travail de sortie de la surface de l'échantillon.

Le potentiel de surface est la différence de potentiel électrique entre la surface d'un matériau et le vide à proximité. Il représente la capacité d'un matériau à retenir ou à émettre des électrons. Un potentiel de surface élevé signifie qu'il est plus difficile pour les électrons de quitter la surface du matériau.

Le travail de sortie (en anglais working function) est l'énergie minimale (en eV) nécessaire pour retirer un électron d'un solide jusqu'à un point situé à l'infini en dehors de la surface de ce solide (niveau du vide, à plusieurs nm). Le travail de sortie dépend du matériau spécifique et de ses propriétés électroniques, telles que sa structure de bande et son niveau de Fermi. Plus le travail de sortie est élevé, plus il est difficile d'arracher des électrons du matériau. Le travail de sortie  $W$  pour une surface donnée est défini par :

$$W = -e\phi - E_F$$

Où  $-e$  est la charge d'un électron,  $\phi$  le potentiel électrostatique dans le vide à proximité de la surface et  $E_F$  est le niveau de Fermi dans le matériau [170]. Le travail de sortie est donc l'énergie nécessaire pour éjecter un électron d'un matériau, tandis que le potentiel de surface est la mesure de la force avec laquelle les électrons sont retenus à la surface du matériau en raison des forces électrostatiques. La relation entre ces deux grandeurs est donnée de la façon suivante :

$$W = e \cdot V_s$$

Où  $V_s$  est le potentiel de surface en volts (V).

D'un point de vue expérimental, la mesure du potentiel de surface en KPFM est basée sur l'alignement du niveau de Fermi de la surface sondée avec la pointe conductrice. La Figure 28 montre un schéma du fonctionnement d'une mesure KPFM. Chacun des deux matériaux a son propre travail de sortie  $W_p$  et  $W_e$ . Une fois qu'un contact électrique est établi entre la pointe et l'échantillon, les niveaux de Fermi de l'échantillon  $E_e$  et de la pointe  $E_p$  s'alignent lorsque les électrons passent d'un matériau à l'autre (Figure 28b). Cet alignement des niveaux de Fermi entraîne un décalage des niveaux du vide, qui introduit à son tour une différence de potentiel de contact ( $V_{CPD}$ ) entre la pointe et l'échantillon [171]. Le  $V_{CPD}$  est donnée par la formule suivante :

$$V_{CPD} = \frac{W_{\text{échantillon}} - W_{\text{pointe}}}{e}$$

Lors d'une mesure, le  $V_{CPD}$  est compensé à chaque point du balayage par l'application d'une tension continue  $V_{DC}$  égale à  $V_{CPD}$ , comme montré sur la Figure 28c. C'est donc la différence de potentiel qu'il faut appliquer pour compenser le décalage des niveaux du vide qui est mesurée en chaque point de l'échantillon.

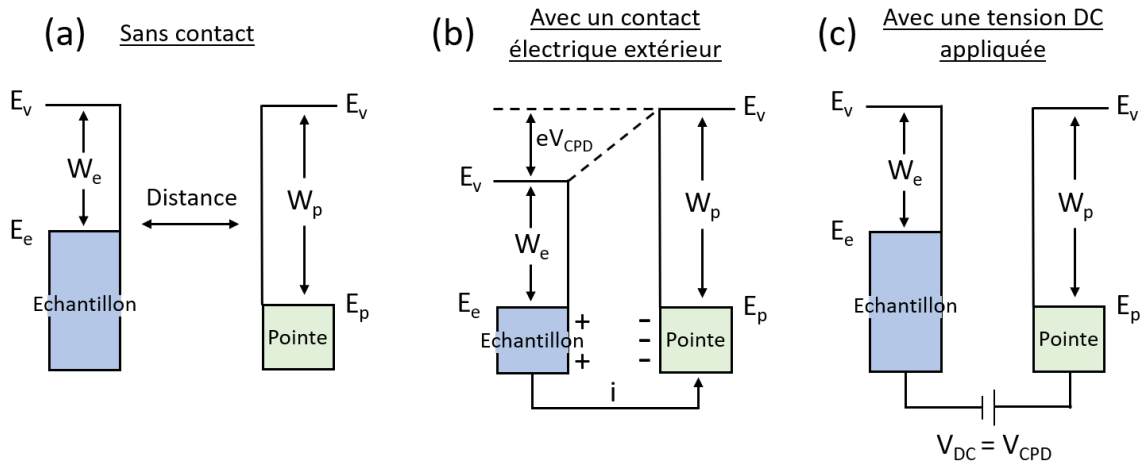


Figure 28 : Schéma d'une mesure de potentiel de surface d'un échantillon. Diagramme des niveaux d'énergie de deux matériaux à fonction de travail différente représentant la pointe  $W_p$  et l'échantillon  $W_e$ . Inspiré de [171].

Pour obtenir une donnée qualitative du travail de sortie de la surface de l'échantillon sondé, il faut calibrer l'expérimentation en utilisant un échantillon étalon dont on connaît le travail de sortie. Durant cette étude, ce calibrage n'a pas été effectué donc seules les différences de potentiel de surface au sein d'une même image ont été comparées.

Un exemple d'image AFM en mode KPFM est donné sur la Figure 29. L'image de gauche montre la topographie d'un échantillon de graphène épitaxié, avec à droite son potentiel de surface associé. Au cours de ce manuscrit, le même code couleur sera conservé, avec le potentiel de surface en nuance de vert.

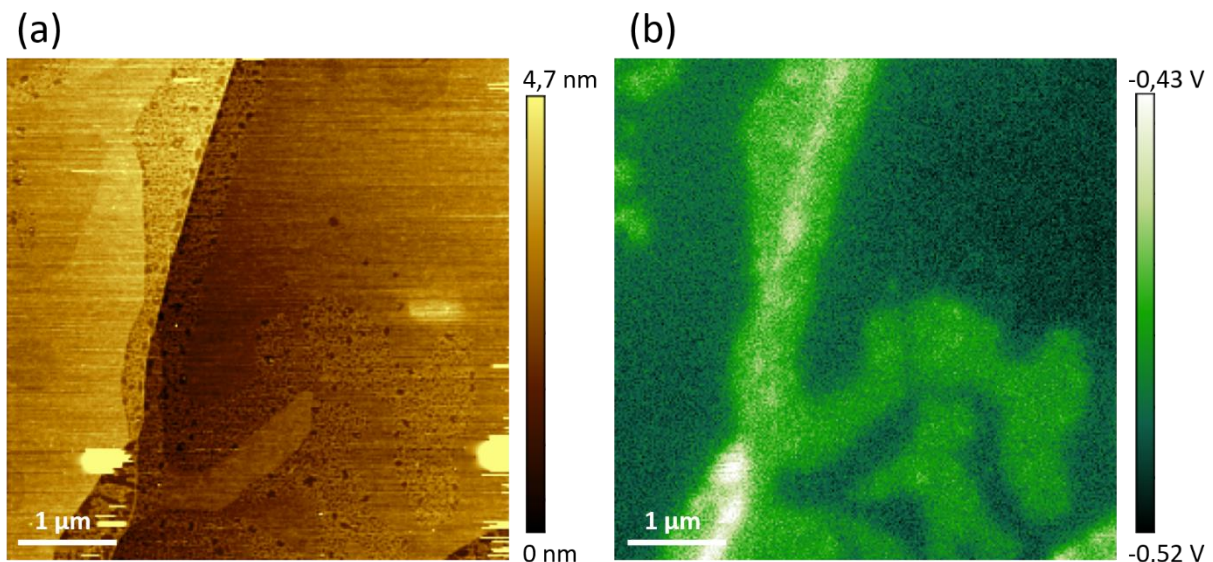


Figure 29 : Images AFM en mode KPFM d'une surface de graphène épitaxié à l'interface entre deux marches de SiC. (a) image topographique et (b) image du potentiel de surface.

Au cours de cette thèse, nous avons été amenés à sonder les propriétés électriques locales de nos échantillons de graphène afin de mieux comprendre les phénomènes se

produisant à leur surface. Plusieurs modes d'AFM sont disponibles pour réaliser de telles caractérisations. Nous avons essayé les modes conductive AFM, PeakForce TUNA et KPFM sur nos échantillons. Etant donné que les informations fournies étaient similaires, le mode KPFM a été sélectionné. Ce choix s'explique par sa disponibilité sur l'AFM que nous utilisons au sein du laboratoire ICMN et par le fait que cette méthode de mesure n'entraîne pas de dégradation de la surface de l'échantillon, contrairement au mode conductive AFM.

Les images AFM ont été réalisées à l'aide d'un AFM Dimension Icon de chez Bruker. Les pointes utilisées sont :

- Pour le mode tapping et le mode PF-QNM, des pointes en silicium TESPA-300, avec une fréquence de résonance de 320 kHz, une constante de ressort de 40 N/m et un rayon de courbure de 7 nm.
- Pour le mode AM-KPFM, des pointes en silicium recouvertes de platine/iridium SCM-PIT-V2, avec une fréquence de résonance de 75 kHz, une constante de ressort 3 N/m et un rayon de courbure de 25 nm.

## **2.3. Autres techniques**

### **2.3.1. Optique**

La microscopie optique a été utilisée au cours de cette thèse pour obtenir des informations à l'échelle macroscopique (par rapport aux caractérisations Raman et AFM) sur l'état de surface des échantillons. Un microscope optique Olympus SOS GMBH avec un modèle d'acquisition SC50. La microscopie optique a permis de vérifier rapidement la présence de graphène sur les substrats de Si/SiO<sub>2</sub> aux différentes étapes de fabrication du capteur et d'identifier les zones de trous. Elle a également permis d'observer les MIP/graphène et leur intégrité. Les GCE, qui ne peuvent pas être observées à l'AFM en raison de leur forme verticale, ont également été étudiées à l'aide de la microscopie optique pour observer la dégradation des MIP. Il convient de noter qu'il est possible de réaliser des croissances de MIP sur des plaques de carbone vitreux afin de réaliser des mesures AFM, mais ces plaques sont très coûteuses, ne peuvent pas être repolies de façon reproductible et leur surface de travail est plus complexe à maîtriser.



### 2.3.2. Testeur sous pointe

Les mesures de caractérisation électrique des échantillons de graphène ont été réalisées sur un testeur sous pointe PM5 de chez KARL SUSS. Jusqu'à 5 pointes sont pilotées par un sourcemètre Keithley 2602. Les mesures de tension de Hall sont obtenues via un multimètre Agilent 34401A. Pour ces mesures, une bobine produisant un champ magnétique jusqu'à 15 mT est placée sous le porte échantillon. La Figure 31a présente le dispositif de mesure.

Lors de la caractérisation d'un échantillon de graphène, il est important d'être capable de mesurer ses propriétés électriques afin de comparer les performances du matériau en fonction du mode de synthèse avec les autres matériaux déjà utilisés dans le domaine. Le paramètre le plus communément étudié dans la littérature est la mobilité des porteurs de charges du matériau ( $\mu$  en  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Cette grandeur est liée à la conductivité électrique du matériau ainsi qu'à la quantité d'impuretés présentes. Pour calculer la mobilité, deux méthodes de mesure électrique sont combinées, la méthode van der Pauw, permettant d'obtenir la résistivité du matériau ( $\rho$ , en  $\Omega/\text{sq}$ ) et l'effet Hall, donnant la densité de porteurs de charge ( $n$  en  $\text{cm}^{-2}$ ).

#### 2.3.2.1. Van der Pauw

À la différence des matériaux tridimensionnels pour lesquels la résistivité est exprimée en  $\Omega \text{ cm}$ , pour les couches minces on parle de résistance de couche, exprimée en  $\Omega/\text{square}$  (ou  $\Omega/\square$ ). Cette expression a l'avantage de ne pas dépendre de la taille de l'échantillon et permet donc de comparer les propriétés de dispositifs de tailles différentes. Pour définir la résistance d'une couche mince, prenons dans un premier temps le cas d'un matériau 3D (Figure 30a), la résistance est définie de la façon suivante :

$$R = \rho \frac{L}{S} = \rho \frac{L}{e \cdot l}$$

Où  $\rho$  est la résistivité du matériau (en  $\Omega \text{ m}$ ),  $S$  sa section (en  $\text{m}^2$ ) et  $L$  sa longueur (en m). La section peut aussi être exprimée comme le produit de la largeur  $l$  de l'échantillon et son épaisseur  $e$ .

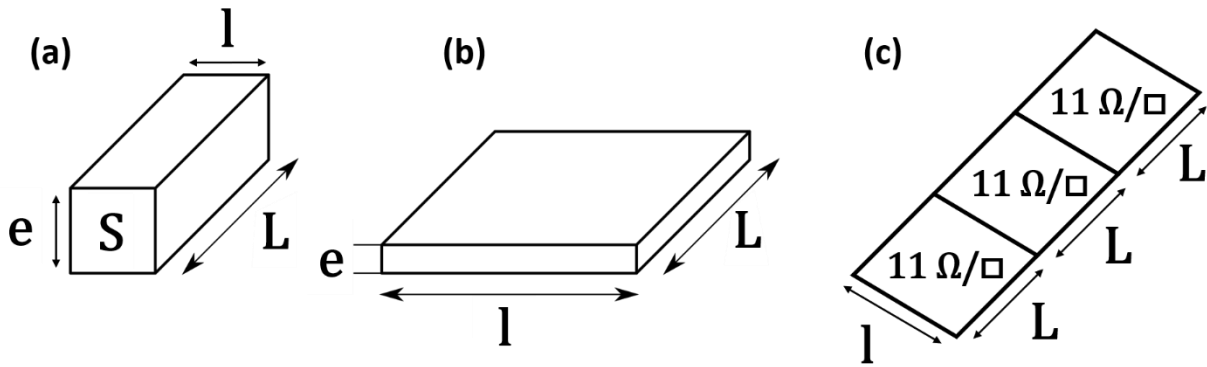


Figure 30 : Géométrie d'un matériau 3D (a) et d'un matériau couche mince (b) pour définir leur résistivité. Le courant circule dans la direction de L. (c) Exemple d'application pour un aspect 1/3.

Maintenant, pour une couche mince (Figure 30b) dont on connaît l'épaisseur, la résistance de couche  $R_{sq}$  sera notée comme suit :

$$R = \frac{\rho L}{e l} = R_{sq} \frac{L}{l}$$

Dans ce cas, la résistivité globale sera  $\rho = R_{sq} \cdot e$ . Mais dans le cas du graphène, la dimension de l'épaisseur étant ignorée, la résistivité est donnée comme  $\rho = R_{sq}$ . La dimension de la résistance et de la résistivité étant alors la même,  $\rho$  sera exprimée en ohms par carré (noté  $\Omega/sq$  ou  $\Omega/\square$ ) afin d'éviter toute confusion entre les grandeurs. Par exemple, pour une monocouche de graphène de  $11 \Omega/\square$  ayant une géométrie telle que la longueur soit trois fois plus grande que la largeur (Figure 30c), en plaçant un ohmmètre aux extrémités de l'échantillon, une valeur de  $33 \Omega$  serait mesurée.

Lors de cette thèse, la méthode van der Pauw [172] a été utilisée pour mesurer la résistivité des échantillons de graphène. La Figure 31b présente le design de croix de Hall qui a été utilisée pour les caractérisations électriques. Cette forme de croix a été choisie car elle permet de combiner mesure de résistivité et mesure de densité de porteurs de charge et d'en déduire la valeur de la mobilité du graphène.

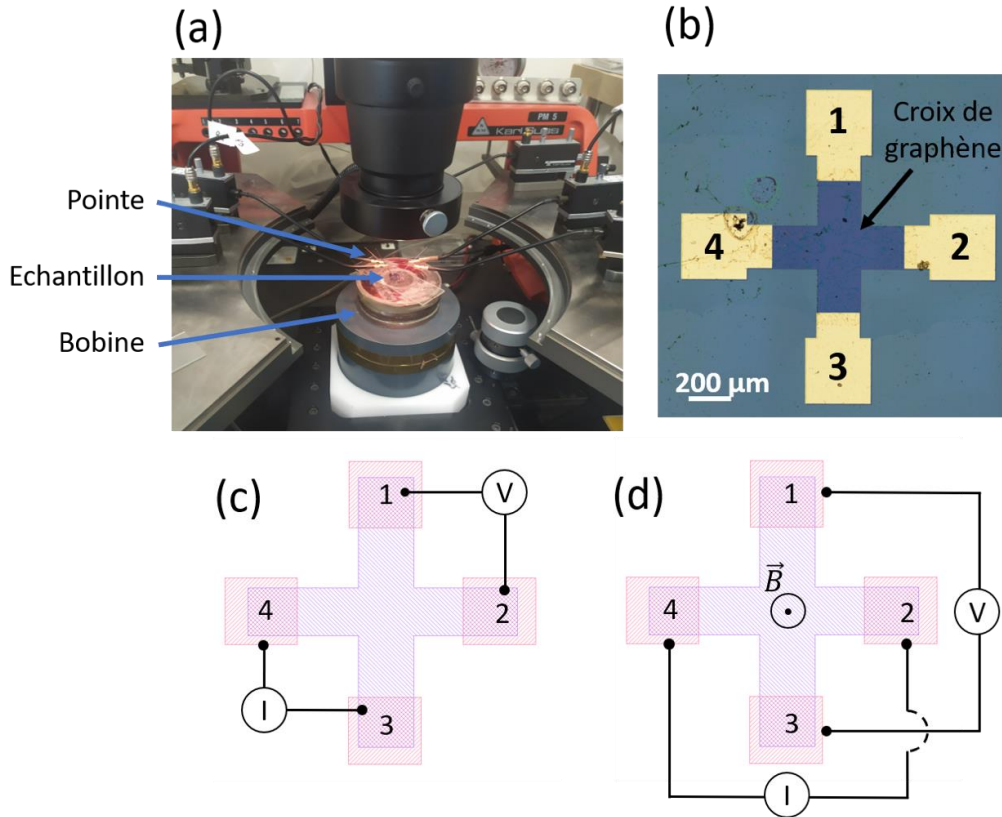


Figure 31 : Dispositif de mesure électrique. (a) Photo du testeur sous pointe. (b) Echantillon réel lithographié, avec 4 métallisations d'or, une croix de graphène CVD (bleu foncé), le tout déposé sur un substrat de Si/SiO<sub>2</sub>. (c) Schéma du montage électrique en disposition van der Pauw et (d) en disposition effet Hall.

La méthode van der Pauw permet de mesurer la résistivité électrique d'un échantillon de géométrie quelconque. Elle consiste à placer 4 points de mesure aux extrémités d'une couche mince, à injecter un courant entre deux d'entre elles et à mesurer le potentiel induit entre les deux autres points. Ensuite, la mesure est reproduite en faisant une rotation de 90°. Par exemple, en prenant l'exemple de la Figure 31c, le courant est injecté entre les points 3 et 4 et la mesure de potentiel est faite entre les points 1 et 2. On en déduit la résistance :

$$R_{12,34} = \frac{V_{12}}{I_{34}}$$

Après une rotation de 90°, on obtient de la même façon un coefficient  $R_{23,14}$ . L'équation de van der Pauw relie alors la résistivité aux coefficients  $R_{12,34}$  et  $R_{23,14}$  par :

$$\exp\left(-\frac{\pi e}{\rho} R_{12,34}\right) + \exp\left(-\frac{\pi e}{\rho} R_{23,14}\right) = 1$$

Où  $e$  est l'épaisseur de la couche qui n'est donc pas considérée dans le cas d'un matériau bi-dimensionnel comme le graphène. Dans le cas où les coefficients  $R_{12,34}$  et  $R_{23,14}$  sont égaux l'équation précédente permet d'écrire :

$$\rho = \frac{\pi e R_{12,34}}{\ln 2}$$

Bien que la formule de Van Der Pauw ne puisse être calculée facilement dans le cas général, on peut utiliser une formule approchée :

$$\rho = \frac{\pi e (R_{12,34} + R_{23,14}) f\left(\frac{R_{12,34}}{R_{23,14}}\right)}{2 \ln 2}$$

Où  $f$  est un facteur de correction obtenu en résolvant l'équation de van der Pauw, donné dans [172]. Dans le cas du graphène et d'une disposition symétrique, on s'affranchit de l'épaisseur et, en répétant les mesures quatre fois avec une rotation totale de  $360^\circ$ , la résistivité de l'échantillon est donnée par :

$$\rho_{2D} = \frac{\pi}{\ln 2} \left( \frac{R_{12,34} + R_{23,14} + R_{34,12} + R_{14,23}}{4} \right)$$

Une fois la mesure de résistivité effectuée, elle doit être couplée à la mesure d'effet Hall pour obtenir la mobilité.

#### 2.3.2.2. Effet Hall

Découvert en 1879 par E. Hall [173], l'effet Hall désigne l'apparition d'un champ électrique perpendiculaire à la densité de courant, lorsqu'il est soumis à un champ magnétique orthogonal au déplacement des porteurs de charge. Comme montré sur la Figure 31d, une source de courant est appliquée entre les points 2 et 4. Le champ magnétique  $B$  traversant l'échantillon perpendiculairement, va générer une force de Lorentz qui va dévier les porteurs de charges entraînant une différence de potentiel entre les points 1 et 3 :  $V_H$  (tension de Hall) calculée de la façon suivante :

$$V_H = \frac{IB}{ne}$$

La concentration de porteur de charge est alors directement déduite de la mesure du coefficient de Hall par :

$$n = \frac{IB}{eV_H}$$

La concentration de porteurs et la résistivité déterminées, on peut en déduire la valeur de la mobilité à partir de l'expression suivante :

$$\mu = \frac{1}{en\rho}$$

La mobilité est un paramètre grandement observé dans le cas des semi-conducteurs, puisque dans la plupart des cas, une plus grande mobilité entraînera une meilleure performance d'un dispositif. Cette mobilité sera influencée par la quantité de défauts, la concentration d'impuretés, la température et bien évidemment la concentration de trous et d'électrons.

### 3. Électrochimie

#### 3.1. Matériel électrochimique

La Figure 32a montre un schéma du dispositif expérimental utilisé au cours de cette thèse pour réaliser les mesures électrochimiques à trois électrodes. Les potentiostats proviennent de chez Metrohm (Autolab PGSTAT 204 et PGSTAT 128N). Le pilotage est effectué avec le logiciel NOVA 2.1.5. La cellule électrochimique, composée d'une électrode de travail, d'une contre électrode, d'une électrode de référence et de l'électrolyte est toujours placée dans une cage de Faraday pour réduire au maximum les interférences électromagnétiques. La température de la salle d'expérimentation est maintenue constamment à 21 °C.

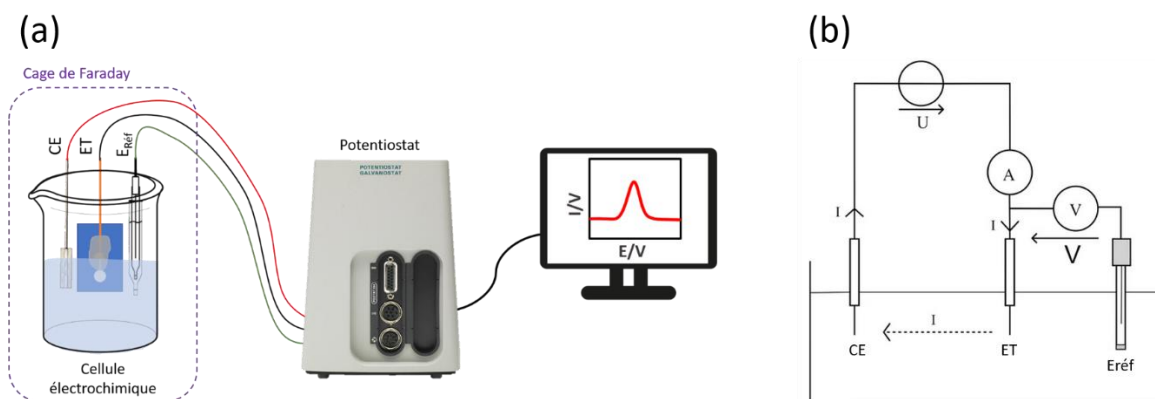
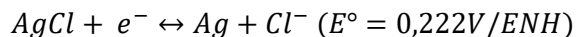


Figure 32 : (a) Représentation schématique d'un système électrochimique typique à trois électrodes. CE : Contre Électrode, ET : Électrode de Travail, E<sub>réf</sub> : Électrode de référence. (b) Schéma électrique du fonctionnement d'une cellule électrochimique. Adapté de [174].

Un tel montage permet l'acquisition de courbes intensité/potentiel. Lorsque l'on applique une différence de potentiel entre l'électrode de travail et la contre électrode, le système sort de son équilibre thermodynamique (équilibre de Nernst  $E_{th}$ ), ce qui se traduit par la circulation d'un courant  $i$  entre l'électrode de travail (ET) et la contre électrode (CE). La troisième électrode, l'électrode de référence ( $E_{réf}$ ), est utilisée comme point de référence pour le contrôle et les mesures de potentiel. L'électrode de référence est composée d'un équilibre entre des éléments chimiques (dans notre cas argent et chlorure d'argent : Ag/AgCl) qui sont saturés, assurant ainsi une concentration constante. Elle fournit donc un potentiel stable et

constant, servant de référence pour les mesures de potentiel entre les deux autres électrodes du système. Les électrodes de référence Ag/AgCl (de la marque Metrohm) utilisées pour cette étude sont saturées avec 3 M de KCl. Leur équation chimique, avec le potentiel standard ( $E^\circ$ ), est la suivante :



Dans ce manuscrit, les potentiels électrochimiques seront toujours donnés par rapport à cette référence de Ag/AgCl, et seront notés « V/réf ».

Le courant mesuré à l'aide d'un tel montage correspond à la somme du courant faradique et du courant capacitif. Le courant faradique est issu d'un transfert électronique associé à une conversion entre une espèce oxydée et une espèce réduite. Le courant capacitif est quant à lui issu de tous les autres processus non-faradiques, c'est-à-dire ceux qui ne correspondent pas à une réaction chimique. Il peut être notamment dû à la chute ohmique entraînée par la résistance non nulle de l'électrolyte ou à une accumulation de charge à la surface de l'électrode.

La CE ne servant qu'à fermer le circuit électrique avec l'ET, nous utilisons un fil de platine car celui-ci est très peu réactif chimiquement et est un excellent conducteur électrique. A noter que la surface de la CE doit être toujours dix fois supérieure à celle de l'ET afin que les réactions à l'ET ne soient pas limitées par la circulation du courant.

Deux types d'électrodes de travail sont utilisés dans cette étude : des électrodes de graphène, dont la fabrication et les caractéristiques seront détaillées dans le chapitre 3, et des électrodes en carbone vitreux (GCE). Le carbone vitreux est un type de carbone non graphitisé qui combine des propriétés du verre et de la céramique tout en étant conducteur. Ce matériau présente d'excellentes propriétés, telles qu'une résistance élevée aux hautes températures, une résistance aux attaques chimiques, une imperméabilité aux gaz et aux liquides, ainsi qu'une bonne conductivité. Sa résistivité électrique est d'environ  $3 - 5 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  [175]. En raison de ces avantages, le carbone vitreux est largement utilisé comme matériau d'électrode en électrochimie. Un schéma et une photo d'une GCE, telle que fabriquée au sein de l'ICMN, sont montrés sur la Figure 33. Les électrodes sont élaborées à partir d'un barreau de carbone vitreux de 3 mm de diamètre ( $0,07 \text{ cm}^2$ ) isolé dans un tube en verre à l'aide d'une résine. L'électrode est fixée à un fil de cuivre à l'aide d'une colle conductrice à base d'argent.

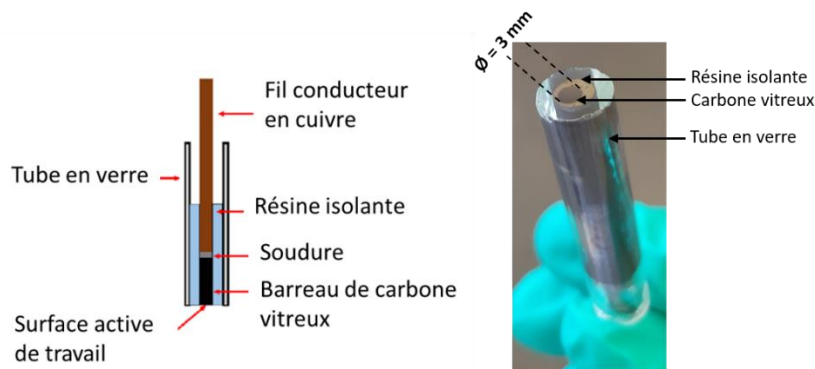


Figure 33 : Schéma d'une électrode de carbone vitreux [176] et photo de la surface de travail.

### 3.1.1. Polissage

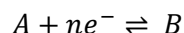
Avant chaque utilisation d'une GCE, l'état de surface de l'électrode est réinitialisé par un polissage. Ce processus vise à obtenir une surface d'électrode lisse, homogène et reproductible, réduisant ainsi les irrégularités et les défauts de surface. Les GCE sont polies à une vitesse de 200 tr/min pendant 300 s avec une pâte diamantée de particules de 6  $\mu\text{m}$  permettant d'obtenir une surface d'aspect « miroir », puis pendant 300 s avec une pâte diamantée de 3  $\mu\text{m}$  et, pour finir, pendant 600 s avec une pâte diamantée de 1  $\mu\text{m}$ . Les électrodes sont ensuite rincées durant 2 min sous ultrasons dans une solution composée de 50/50% eau ultra pure/acétone puis pendant 2 min sous ultrasons dans une solution 100% acétone.

## 3.2. Techniques d'analyses électrochimiques

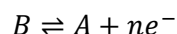
### 3.2.1. Voltampérométrie cyclique (CV)

La voltampérométrie cyclique (CV) est une technique électrochimique permettant l'analyse dynamique des systèmes électrochimiques afin d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur les espèces redox à la surface de l'électrode ou présentes en solution. Elle implique l'application d'un potentiel à l'électrode, suivie de l'étude du courant qui en résulte au cours du temps. Elle se décompose en deux phases distinctes : premièrement, un balayage linéaire du potentiel vers des valeurs anodiques, favorisant l'oxydation des espèces chimiques réductrices ; ensuite, un retour en sens inverse vers des valeurs cathodiques, favorisant la réduction des espèces oxydées, ce qui permet de retrouver le potentiel initial. Ainsi, ce processus forme un cycle complet d'oxydation et de réduction, fournissant des informations sur les réactions redox impliquées dans le système étudié. La courbe  $i = f(V)$  ainsi obtenue est appelée voltampérogramme. La Figure 34 montre un

voltampérogramme typique de l'analyse d'une espèce chimique dont le couple redox est réversible. Si l'on considère un couple redox A/B tel que :



Avec *A* représentant la forme oxydée de l'espèce chimique, *B* la forme réduite et *n* le nombre stœchiométrique d'électrons échangés dans la réaction. La double flèche quant à elle, indique que la forme oxydée peut être reformée à partir de la forme réduite et inversement. La réaction peut donc aussi être écrite :



Lors d'un balayage en potentiel anodique par rapport au potentiel standard du couple redox, l'espèce *B* est oxydée, libérant des électrons. Cela se traduit sur le voltampérogramme de la Figure 34 par une augmentation du courant et donc l'apparition d'un pic anodique. A l'inverse, un potentiel cathodique entraînera la réduction de l'espèce *A*, consommant des électrons et se traduisant par un courant négatif et l'apparition d'un pic cathodique. Cet exemple a été donné pour une espèce pouvant être oxydée ou réduite par la simple application d'un potentiel, mais des réactions d'oxydation ou de réduction irréversibles peuvent aussi être réalisées par CV, telles que l'électropolymérisation du pyrrole.

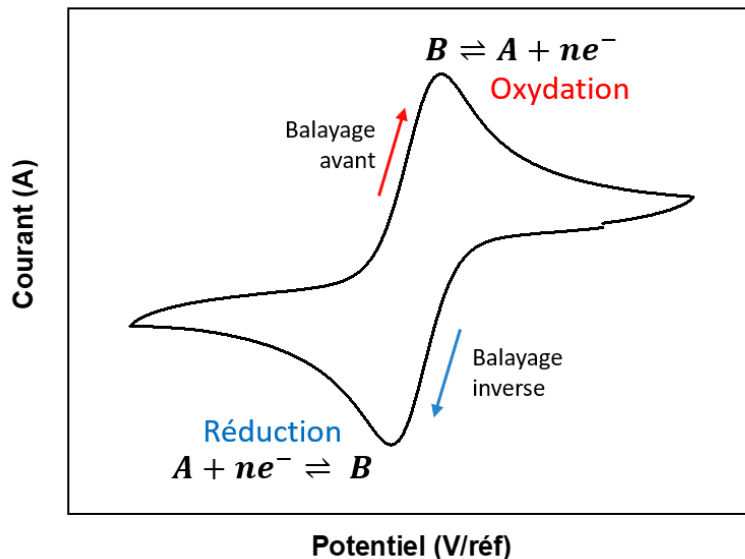


Figure 34 : Voltampérogramme cyclique typique d'une réaction d'oxydoréduction réversible.

Ainsi, la CV permet le contrôle et l'observation des réactions chimiques à la surface d'une électrode. Dans cette thèse, la CV a été utilisée pour le conditionnement des électrodes, l'étude de la cinétique de transfert de charge d'électrodes de graphène, l'électropolymérisation de polymères à empreintes moléculaires (MIP), de polymères sans empreintes moléculaires (NIP) ainsi que pour leur extraction.



Une sous-technique de la CV est la voltampérométrie à balayage linéaire (LSV). La LSV consiste à réaliser un balayage en tension dans une seule direction (soit en réduction soit en oxydation), en partant du potentiel en circuit ouvert (OCP). Dans cette étude, la LSV est utilisée pour observer le domaine d'électroactivité des électrodes de graphène et des GCE en fonction des différents électrolytes utilisés. Le domaine d'électroactivité est l'intervalle de potentiel pour lequel les espèces spectatrices (ex : H<sub>2</sub>O), ne sont ni oxydées ni réduites.

### 3.2.2. Chronoampérométrie (CA)

La chronoampérométrie (CA) consiste à imposer un potentiel fixe à l'électrode de travail et d'observer l'évolution du courant au cours du temps. Le courant observé est issu des processus faradiques provoqués par l'échelon en potentiel appliqué. L'évolution du courant ( $i = f(t)$ ) est exprimée selon l'équation de Cottrell par :

$$i = \frac{nFAC\sqrt{D}}{\sqrt{t\pi}}$$

Où  $i$  est le courant en A,  $n$  le nombre d'électrons échangés,  $F$  la constante de Faraday,  $A$  la surface de l'électrode en cm<sup>2</sup>,  $C$  la concentration initiale de l'analyte en mol/cm<sup>3</sup>,  $D$  le coefficient de diffusion en cm<sup>2</sup>/s et  $t$  le temps en s. Dans un cas où la diffusion en solution est contrôlée, le chronoampérogramme obtenu reflètera le gradient de concentration de la solution à la surface de l'électrode, avec le courant observé qui est directement proportionnel à la concentration de l'analyte à la surface de l'électrode.

Dans cette thèse, la CA a été utilisée pour l'électropolymérisation de MIP, pour réaliser des anodisations de surface d'électrodes de graphène, ainsi que pour transférer par exfoliation électrochimique des feuillets de graphène CVD sur des substrats de Si/SiO<sub>2</sub>.

### 3.2.3. Chronopotentiométrie (CP)

A l'inverse de la CA, où le courant est observé au cours du temps en fonction d'un potentiel fixé, en chronopotentiométrie (CP) un courant est fixé et le potentiel résultant est observé au cours du temps. Le chronoampérogramme obtenu est tracé tel que  $E = f(t)$ . Dans une solution sans agitation, les réactions sont donc limitées par la diffusion des espèces.

Dans cette thèse la CA a été utilisée pour l'électropolymérisation de MIP.

### 3.2.4. Voltampérométrie à onde carrée (SWV)

En voltampérométrie à onde carrée (SWV), comme en LSV, un balayage linéaire en potentiel est effectué et le courant résultant est observé. Mais à la différence de la LSV, le potentiel est augmenté par une série d'impulsions avant et arrière comme montré sur la Figure

35, lui donnant son nom de « onde carrée ». Le courant est échantillonné à deux moments : une fois à la fin de l'impulsion de potentiel avant (noté  $i_1$  sur la Figure 35) et une autre fois à la fin de l'impulsion de potentiel arrière (noté  $i_2$ ). Grâce à cette technique d'échantillonnage du courant, la contribution au signal de courant capacitif peut être minimisée. Ainsi, la SWV permet une meilleure séparation des pics et une réduction du courant capacitif, ce qui conduit à une meilleure résolution et une sensibilité accrue.

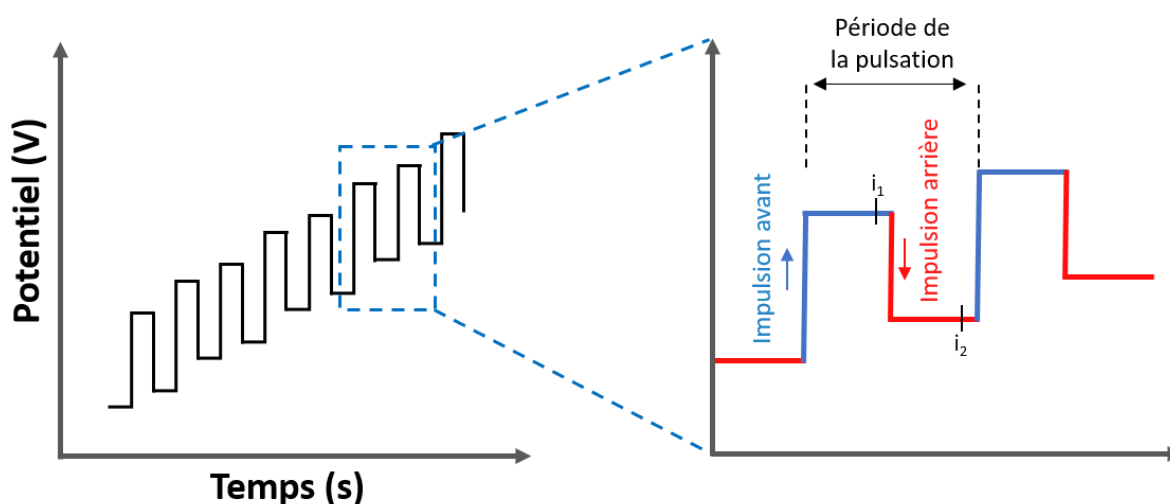


Figure 35 : Voltampérométrie à onde carrée : schéma de la forme du signal.

Dans cette thèse, la SWV est utilisée pour réaliser les détections de l'isoproturon afin de minimiser au maximum les courants parasites qui pourraient noyer le signal de détection. Les paramètres utilisés sont les suivants : vitesse de balayage de 100 mV/s, modulation d'amplitude de 20 mV et fréquence de 25 Hz.

Le Tableau 4 récapitule l'utilisation qui a été faite au cours de cette thèse pour chacune des techniques électrochimiques présentées dans cette partie. La température de la salle d'expérimentation est maintenue continuellement à 20 °C.

Tableau 4 : Récapitulatif de l'utilisation des différentes techniques d'analyse électrochimique

Technique électrochimique	Utilisation
Voltampérométrie cyclique (CV)	Sonde redox, conditionnement, extraction, électropolymérisation
Voltampérométrie à balayage linéaire (LSV)	Domaine d'électroactivité
Chronoampérométrie (CA)	Electropolymérisation, anodisation de surface, exfoliation électrochimique de graphène CVD
Chronopotentiométrie (CP)	Electropolymérisation
Voltampérométrie à onde carrée (SWV)	Détection

### 3.3. Synthèse des MIP isoproturon et détection

#### 3.3.1. Conditionnement

Un conditionnement des électrodes de graphène et des GCE est réalisé avant toute mesure électrochimique. Cette étape consiste à nettoyer électrochimiquement la surface de l'électrode, éliminant les contaminants organiques et inorganiques qui pourraient interférer avec les réactions électrochimiques souhaitées. De plus, cette procédure active la surface de l'électrode, améliorant l'efficacité des réactions électrochimiques ultérieures. Dans notre étude, le conditionnement électrochimique est fait par un cyclage électrochimique dans une solution aqueuse de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M à 100 mV/s entre -1 et 1,4 V/réf pour les GCE et -0,3 et 1,2 V/réf pour les électrodes de graphène. Les voltampérogrammes obtenus dans ces conditions sont montrés sur la Figure 36.

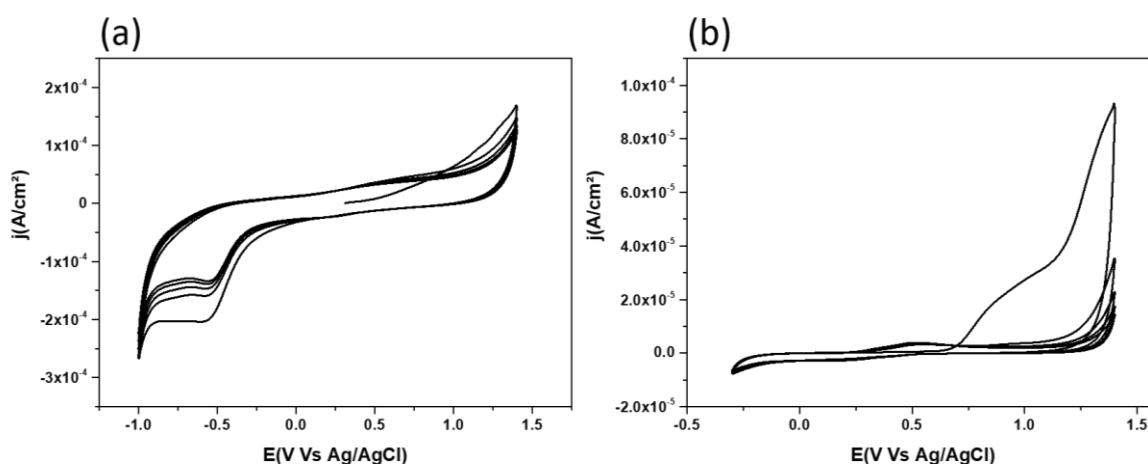


Figure 36 : Conditionnement (a) d'une électrode de carbone vitreux et (b) d'une électrode de graphène CVD.

#### 3.3.2. Electropolymérisation et extraction du MIP

Les électrodes de carbone vitreux et de graphène sont fonctionnalisées par électropolymérisation d'un MIP. Cette électropolymérisation est réalisée, selon l'étude, par CA, CV ou CP. La composition de l'électrolyte reste quant à elle toujours la même : 10 mM de pyrrole, 1 mM d'isoproturon, 0,1 M de  $\text{LiClO}_4$  dans un mélange 80%/20% eau/éthanol. La présence d'éthanol dans la solution d'électropolymérisation est indispensable en raison de la faible solubilité de l'isoproturon dans l'eau (70 mg/L à 20 °C). Une fois la croissance terminée, les électrodes sont rincées à l'eau ultra pure. La croissance des polymères sans empreintes moléculaires (NIP) se fait toujours dans les mêmes conditions que celles du MIP avec lequel il est comparé, la seule différence étant l'absence de la molécule template (isoproturon) dans la solution d'électropolymérisation. Les compositions des solutions et les paramètres d'extraction des MIP seront détaillés pour chaque expérience.

### 3.3.3. Détection

Une solution mère d'isoproturon à une concentration de 1 mM est préparée par dissolution d'isoproturon dans l'éthanol. Cette solution est ensuite diluée dans de l'eau ultra pure afin d'obtenir une solution fille de concentration  $5 \cdot 10^{-7}$  M. Les solutions de préconcentration sont toutes préparées à partir de cette solution fille pour donner des piluliers de 10 mL d'eau ultra pure de la concentration en isoproturon souhaitée.

La détection de l'isoproturon se fait en trois étapes :

- Une préconcentration par immersion de l'électrode fonctionnalisée pendant 15 min dans une solution aqueuse contenant une quantité connue d'isoproturon, sous agitation douce avec un barreau aimanté.
- Une détection par SWV de -0,3 à 1,2 V/réf à 100 mV/s dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M 100% eau. Modulation d'amplitude de 20 mV et fréquence de 25 Hz.
- Une régénération du capteur par CV, 5 cycles de -0,3 à 1,2 V/réf à 100 mV/s dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M 100% eau.

Ces trois étapes peuvent ensuite être répétées pour réaliser plusieurs détections à différentes concentrations.

### 3.4. Calcul des épaisseurs de MIP

Lors de l'électropolymérisation du polypyrrole, l'épaisseur du film obtenu peut être estimée par la loi de Faraday en supposant comme hypothèse que le rendement de la réaction d'oxydation du monomère de Py est de 100%. A partir de la quantité de charge échangée lors de l'électropolymérisation, l'épaisseur est calculée de la façon suivante :

$$e = \frac{Q \cdot M}{\rho \cdot A \cdot n \cdot F}$$

Avec :  $e$  l'épaisseur théorique calculée du film (en cm),  $Q$  quantité de charge échangée pendant l'électropolymérisation (en C),  $M$  masse molaire du Pyrrole ( $M = 67.09$  g/mol),  $\rho$  la densité du Polypyrrole ( $\rho = 1.5$  g/cm<sup>3</sup>) [177],  $A$  la surface de l'électrode (en cm<sup>2</sup>),  $F$  la constante de Faraday ( $F = 96500$  C/mol) et  $n$  le nombre d'électrons impliqués dans la réaction d'électropolymérisation ( $n = 2,25$ ) [178].

Au cours d'études préalablement réalisées au laboratoire [6], [8], l'estimation d'un rendement de réaction proche de 100% a été vérifié par des mesures AFM et de microbalance à quartz (EQCM Electrochemical Quartz Crystal Microbalance). Les résultats obtenus ont montré que les valeurs d'épaisseurs estimées par la loi de Faraday sont proches de celles mesurées par les deux autres méthodes de caractérisation. Au cours de cette thèse, les

valeurs d'épaisseurs de MIP et NIP sur carbone vitreux n'ont donc été estimées que par le calcul de la loi de Faraday. Cependant, les croissances sur graphène ont fait l'objet d'une mesure systématique de vérification de l'épaisseur par AFM.

### **3.5. Calcul des limites de détection (LOD), limites de quantification (LOQ) et des barres d'erreur.**

La limite de détection (LOD) est un paramètre important en chimie analytique qui représente la plus faible concentration théorique d'une substance que l'on peut détecter de manière fiable, mais pas nécessairement quantifier avec précision. La limite de quantification (LOQ), quant à elle, représente la plus faible concentration théorique d'une substance que l'on peut quantifier avec précision. La LOD et la LOQ sont souvent calculées à partir d'une droite d'étalonnage expérimentalement réalisée. Le calcul est établi en se basant sur la relation suivante :

$$LOD \text{ ou } LOQ = \frac{K \cdot SD}{m}$$

Avec,  $m$  : le coefficient directeur de la droite d'étalonnage,  $SD$  (standard deviation) : l'écart-type sur l'ordonnée à l'origine de la droite de régression et  $K$  : le coefficient de confiance pour une distribution normale des données (pour la LOD  $K=3$  et pour la LOQ  $K=10$ ).

Les barres d'erreur visibles sur les différentes figures de ce manuscrit représentent des écarts types. Chaque écart type correspond à la moyenne quadratique des écarts par rapport à la moyenne de la valeur mesurée.

## 4. Conclusion

Les utilisations des différentes techniques expérimentales de cette thèse sont regroupées dans le tableau suivant :

Techniques		Résultats
Four As-one		Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) de graphène monocouche sur cuivre
Four Zenith 100		Croissance de graphène épitaxié par sublimation de SiC (0001)
Raman		Structure du graphène, nombre de couches et cartographie du nombre de couches.
AFM	Tapping	Morphologie des marches et des terrasses de EG, identification des 2LG, épaisseur des MIP et rugosité
	Contact	Nettoyage de surface
	KPFM	Mesure locale du potentiel de surface
	PF-QNM	Mesure locale des propriétés mécaniques
Testeur sous pointe	van der Paw	Résistance et résistivité
	Effet Hall	Densité de porteur de charge et mobilité
	Courbe ambipolaire	Point de Dirac et dopage
Microscopie optique		Etat de surface des échantillons de graphène et observation macroscopique des MIP/GCE et MIP/graphène
Electrochimie		Exfoliation de graphène, propriétés électrochimiques, croissance de MIP et détection d'isoproturon



# **Chapitre 3 : Développement et caractérisation d'électrodes à base de graphène CVD et graphène épitaxié**



## 1. Introduction

Deux sources de graphène sont visées pour le développement de nos capteurs électrochimiques fonctionnalisés par des polymères à empreintes moléculaires (MIP) : le graphène CVD issu de la croissance sur un feuillet de cuivre et le graphène épitaxié issu de la sublimation du silicium d'un substrat de SiC. Dans les deux cas, le développement d'un capteur électrochimique demande une maîtrise de la surface du matériau de l'électrode et de ses propriétés. Les propriétés électroniques de ces deux types de graphène ont été largement étudiées, mais jamais pour ce type d'application électrochimique. Au laboratoire ICMN, l'étude électrochimique des matériaux carbonés et leur fonctionnalisation n'est pas nouvelle, mais cela n'avait pas encore été réalisé sur des monofeuillets de carbone. Le premier objectif de cette étude a donc été la réalisation d'électrodes de graphène afin de déterminer leur potentiel pour une application de capteur électrochimique.

Ce chapitre se concentre donc sur le développement des électrodes de graphène et leur caractérisation électrique et électrochimique. L'objectif est d'obtenir des électrodes reproductibles, dont la surface de travail est contrôlée afin de permettre par la suite leur fonctionnalisation de surface pour la détection de micropolluants. Pour cela, dans un premier temps, les techniques de transfert du graphène CVD seront présentées et deux d'entre elles seront expérimentées. Ensuite, les méthodes de mise en œuvre des électrodes de graphène CVD et épitaxié en salle blanche seront décrites. Puis, les électrodes ainsi obtenues seront caractérisées à travers différentes mesures électriques et électrochimiques.

## 2. Transfert du graphène CVD/cuivre

Le rôle assigné au graphène est de servir de plateforme conductrice de croissance pour des MIP afin de réaliser des détections d'isoproturon, mais aussi pour étudier les propriétés électrochimiques fondamentales du 1LG. Pour s'assurer que les réactions électrochimiques se produisant à la surface de nos électrodes proviennent uniquement du graphène, il est nécessaire de le transférer de son substrat de croissance, le cuivre, vers un substrat isolant. Nous avons utilisé la face  $\text{SiO}_2$  de substrats Si/SiO<sub>2</sub> pour déposer, par transfert, le graphène.

## 2.1. Etat de l'art

Le transfert du graphène CVD du cuivre sur le SiO<sub>2</sub> est une étape critique qui peut affecter les propriétés et la qualité du matériau final. Une surface propre est essentielle pour améliorer la mobilité des porteurs, réduire la résistance de contact et, dans le cas d'une application électrochimique, optimiser les échanges entre le graphène et l'électrolyte. De nombreuses méthodes ont été développées pour réaliser ce transfert, comme le décrit la revue de Ma *et al.* [53], qui offre un bon aperçu des avantages et inconvénients de chaque technique.

Actuellement, la méthode la plus couramment utilisée est la gravure chimique, où le cuivre est dissous dans une solution. Pour permettre la manipulation du graphène et minimiser les dommages causés à celui-ci lors de l'étape de séparation, une couche de support est nécessaire pour protéger le film de graphène. Cette couche peut être retirée après le transfert. Depuis 2008, la couche de support la plus utilisée est le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA). Cette méthode a l'avantage d'être simple à mettre en œuvre, peu coûteuse et reproductible. Cependant, des inconvénients sont aussi à noter. La dissolution de la couche de support n'est jamais parfaite, laissant des contaminations de surface. De plus, des plis et des fissures peuvent apparaître car la couche support n'arrive pas à suivre parfaitement la topographie du graphène et de son substrat, entraînant des discontinuités lors du transfert. L'utilisation d'une solution aqueuse pour la gravure du cuivre peut également piéger de l'eau entre le graphène et le substrat cible. De nombreuses méthodes sont déployées pour pallier ces deux problèmes, notamment l'utilisation d'autres couches de support, la diminution de la tension de surface des solutions pour permettre un transfert sans support, des post-traitements pour éliminer le PMMA, ou encore des techniques par évaporation de solvants. Pour plus de détails, se référer aux articles [53], [179].

En cas d'industrialisation de la méthode de gravure chimique du substrat, des pollutions environnementales pourraient survenir en raison de la difficulté de récupérer les métaux dissous en solution. Pour éviter cela, il existe des méthodes de transfert mécanique. Il s'agit de trouver un matériau pour lequel les interactions interfaciales graphène/substrat cible (ou couche de support) sont plus fortes que celles graphène/métal. Par exemple, des couches de polystyrène ou de PVA peuvent être pressées (avec, en plus, un chauffage du système) contre l'échantillon de graphène pour ensuite exfolier celui-ci de son substrat de croissance. Cette méthode permet de transférer des échantillons de grande taille (plusieurs cm<sup>2</sup>) sans passer par un milieu humide (wet transfer). Bien que cette technique soit avantageuse pour un transfert propre, le graphène transféré souffre de surfaces rugueuses car les substrats reproduisent la morphologie de la feuille de cuivre.

Une autre méthode permettant de conserver les substrats de cuivre est le transfert électrochimique (ou « bubbling transfer »). Il s'agit d'utiliser le graphène/cuivre comme cathode pour réaliser une électrolyse de l'eau. En appliquant un courant anodique à la surface de l'électrode, des bulles d' $H_2$  se forment entre le graphène et le cuivre, détachant ainsi le graphène de son substrat. Comme pour la gravure chimique, le graphène a besoin d'une couche de support, généralement du PMMA, pour résister à la tension de surface de l'eau. La méthode a l'avantage d'être beaucoup plus rapide que la gravure chimique (quelques minutes contre plusieurs heures). Cependant, elle nécessite l'utilisation d'une couche de PMMA, expose le graphène à un solvant, à de forts courants anodiques, et les bulles d'hydrogène peuvent engendrer des dommages dans le graphène.

Pour le transfert de grandes surfaces de graphène (plusieurs centimètres de largeur), permettant une mise à l'échelle industrielle, les méthodes décrites précédemment peuvent être couplées au procédé industriel Roll-to-Roll. Cela permet de réaliser, successivement, toutes les étapes de fabrication d'un feuillet de graphène, de la croissance sur substrat métallique jusqu'au transfert. Cette méthode peut être appliquée pour les transferts en milieu humide (gravure chimique, bubbling transfer) ainsi que pour des transferts en milieu sec [180], [181].

Parmi toutes les méthodes présentées, celles choisies pour la fabrication de nos électrodes sont la gravure chimique et le transfert électrochimique, en raison de leur simplicité de mise en œuvre et du recul existant sur ces techniques dans la littérature. Nous allons donc présenter les résultats de ces deux types de transfert qui nous permettront, *in fine*, d'en sélectionner un pour le reste de cette thèse.

## **2.2. Transfert par voie chimique et électrochimique**

### **2.2.1. Voie chimique**

La Figure 37 présente les étapes d'un transfert de graphène par gravure chimique. Avant toute dissolution du cuivre, les échantillons de graphène CVD de  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  ou reçoivent une couche de PMMA (solution de 2 g de PMMA pour 50 g d'acétone) déposée par spin-coating (étape 2). Le dépôt se fait à 3000 tr/min pendant 30 s, suivi d'un recuit de 3 min. Cette couche de PPMA assure une tenue mécanique au graphène une fois le cuivre dissous. L'échantillon est ensuite déposé à la surface d'un bain de persulfate d'ammonium 0,1 M (100% eau), au centre d'une bouée de guidage en téflon (étape 3). Après une nuit, l'ensemble du cuivre est dissous. La solution est rincée plusieurs fois avec de l'eau afin d'éliminer le cuivre et persulfate d'ammonium. Le futur substrat de Si/SiO<sub>2</sub> est ensuite plongé dans la solution, sous l'échantillon de graphène flottant. En ouvrant le robinet du cristalliseur, la solution se vide

et le graphène se dépose à la surface du substrat, comme visible à l'étape 4. L'échantillon est laissé à l'air libre pour sécher. Le substrat de Si/SiO<sub>2</sub> utilisé a préalablement été métallisé avant transfert avec des plots en or afin de pouvoir réaliser des caractérisations électriques.

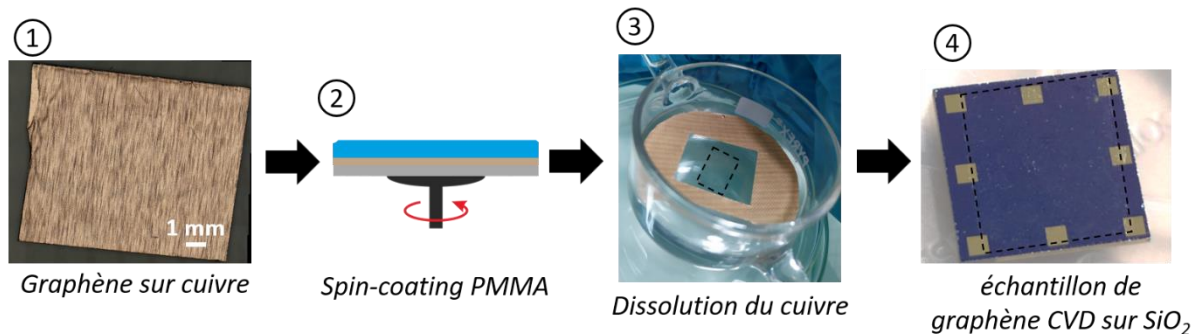
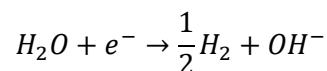


Figure 37 : Etapes de transfert de graphène CVD par gravure chimique. Les zones de graphène sont délimitées par des pointillés noirs.

### 2.2.2. Voie électrochimique

La Figure 38 illustre le transfert par voie électrochimique. Pour faciliter l'exfoliation du feuillet de graphène, le substrat de cuivre de croissance est découpé de sorte à former une languette de cuivre libre, visible sur la Figure 38a, qui sera utilisée comme point d'accroche dans le système électrochimique. Comme pour la gravure chimique, le graphène/cuivre se voit déposé, par spin-coating, une couche de PMMA pour assurer la tenue mécanique du graphène. L'électrolyte utilisé est une solution aqueuse de persulfate de potassium (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) 0,025 M, bien que d'autres électrolytes puissent également être utilisés comme le NaOH [182], [183]. L'échantillon de graphène/cuivre est utilisé comme une électrode de travail en appliquant un courant de -5 V durant 3 à 10 minutes. À ce potentiel, l'hydrolyse de l'eau se produit, générant des bulles d'H<sub>2</sub> entre le graphène/PMMA et le cuivre. La réaction à la surface de l'électrode est la suivante :



Sur la Figure 38b, il est possible d'observer la formation des bulles d'H<sub>2</sub>. Pour faciliter le décollage du film, les bords de la surface de travail sont préalablement grattés, comme visible sur les Figure 38a et c. Sans cette étape, le décollage est souvent incomplet et le film reste partiellement accroché au cuivre. Une fois que le graphène/PMMA flotte à la surface, le potentiostat est arrêté et, de la même manière que pour le transfert par voie chimique, la solution est rincée à l'eau. Ensuite, le substrat de Si/SiO<sub>2</sub> est déposé au fond du cristalliseur pour accueillir le graphène à sa surface.

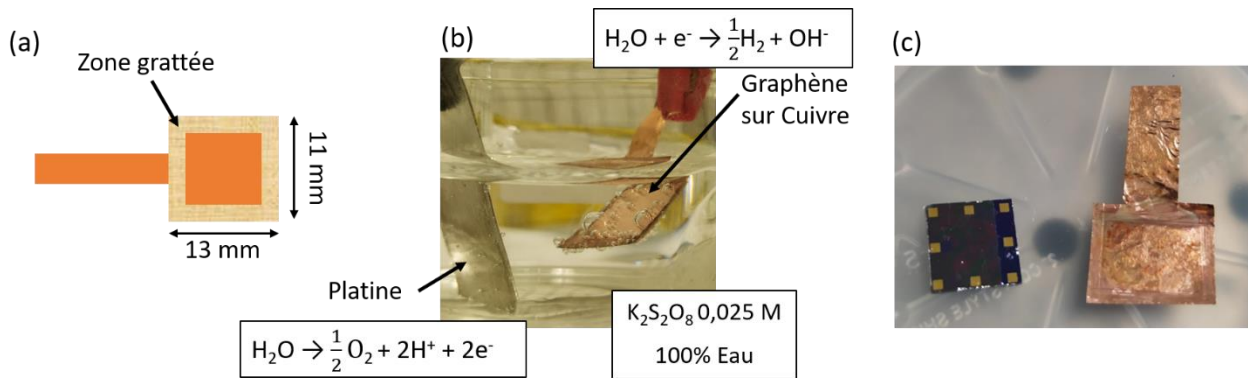


Figure 38 : Transfert de graphène par voie électrochimique (bubbling transfer). (a) Schéma d'un graphène CVD sur cuivre dont une partie de la surface est grattée. (b) Photo du dispositif électrochimique utilisé. (c) Photo du graphène/PMMA transféré sur Si/SiO<sub>2</sub> et de son substrat de croissance (le cuivre).

### 2.2.3. Comparaison des résultats pour les deux méthodes

En théorie, la méthode de transfert par voie électrochimique est supposée avoir de nombreux avantages par rapport à la voie chimique. Elle est plus rapide, le substrat métallique n'est pas dissous en solution et reste réutilisable pour une nouvelle croissance CVD, et la mobilité électronique serait au moins aussi élevée, voire meilleure [183]. La Figure 39a illustre le fonctionnement idéal de la méthode, où le feuillet se décolle entièrement pour flotter à la surface de l'échantillon. En pratique, lorsque l'échantillon se détache de la surface du cuivre, il a tendance à s'enrouler sur lui-même, formant un rouleau de graphène qui ne peut plus être étalé sur le substrat. Le résultat ainsi obtenu ressemble plutôt à la Figure 39b. Par ailleurs, il arrive que le graphène ne se décolle pas uniformément et se replie en partie sur lui-même, donnant le résultat visible sur la photo de la Figure 39c. Pour augmenter la rigidité des échantillons et les empêcher de se replier sur eux-mêmes, des couches de PMMA plus épaisses ont aussi été déposées, mais cela n'a pas suffi à améliorer les transferts pour rendre cette technique viable.

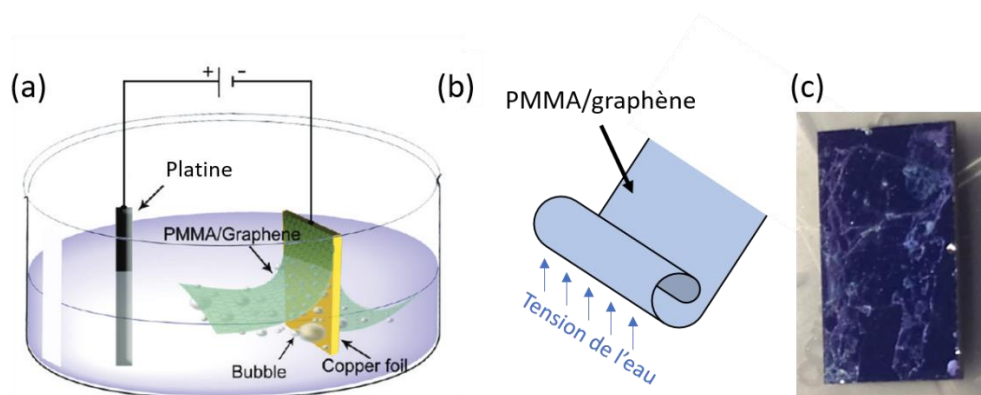


Figure 39 : (a) Schéma d'un transfert électrochimique de graphène CVD. Tiré de [184]. (b) Schéma de l'enroulement de l'échantillon de graphène. (c) Exemple d'un transfert de graphène/PMMA replié sur lui-même et déchiré.

En moyenne, 50% des échantillons détachés du cuivre par la méthode du bullage ne pouvaient pas être transférés, 35% présentaient une surface avec trop de plis et de trous, et seulement 15% étaient réellement exploitables pour des mesures électriques. La présence de plis impacte directement les performances électriques des feuillets de graphène. Par exemple, le Tableau 5 regroupe des mesures de résistivité van der Pauw (VdP) réalisées avant et après dissolution du PMMA sur des échantillons de graphène transférés par la méthode du bullage. Pour rappel, les mesures électriques effectuées dans ce chapitre sont réalisées à température ambiante et sans contrôle de l'atmosphère ambiante. Entre avant et après dissolution du PMMA, la résistivité du graphène est quasiment multipliée par 3.

Tableau 5 : Mesure de résistivité VdP avant et après dissolution du PMMA

	Résistivité ( $\Omega/\text{sq}$ )
Avant dissolution du PMMA	$542 \pm 101$
Après dissolution du PMMA	$1592 \pm 264$

Un exemple de spectre Raman avant et après dissolution du PMMA est montré sur la Figure 40a. Dans les deux cas, les pics caractéristiques du graphène, D, G et 2D, sont présents. Avant dissolution du PMMA, le signal de celui-ci est également visible avec trois bandes à :  $1450, 1730$  et  $2956 \text{ cm}^{-1}$  [185]. La faible intensité de la bande D indique un graphène avec très peu de défauts. Après la dissolution de la résine dans l'acétone, le signal du PMMA disparaît, ce qui pourrait indiquer une surface propre. Cependant, il est connu que la surface de graphène reste contaminée malgré de multiples bains de rinçage [186].

La très nette chute de conductivité montrée dans le Tableau 5 est très bien expliquée dans la littérature [53]. La Figure 40b illustre ce phénomène. Lorsque le graphène/PMMA est déposé sur la surface de  $\text{SiO}_2$ , l'eau emprisonnée sous le graphène s'évapore, formant des plis dans l'échantillon. Tant que le PMMA est présent, ces plis ont une tenue mécanique ne créant pas de discontinuité. Cependant, lorsque le PMMA est dissous, les plis du graphène ne tiennent plus et des trous se forment le long du feuillet de graphène. La conséquence directe de ces trous est l'augmentation de la résistivité car les porteurs de charge rencontrent plus de difficulté à circuler.

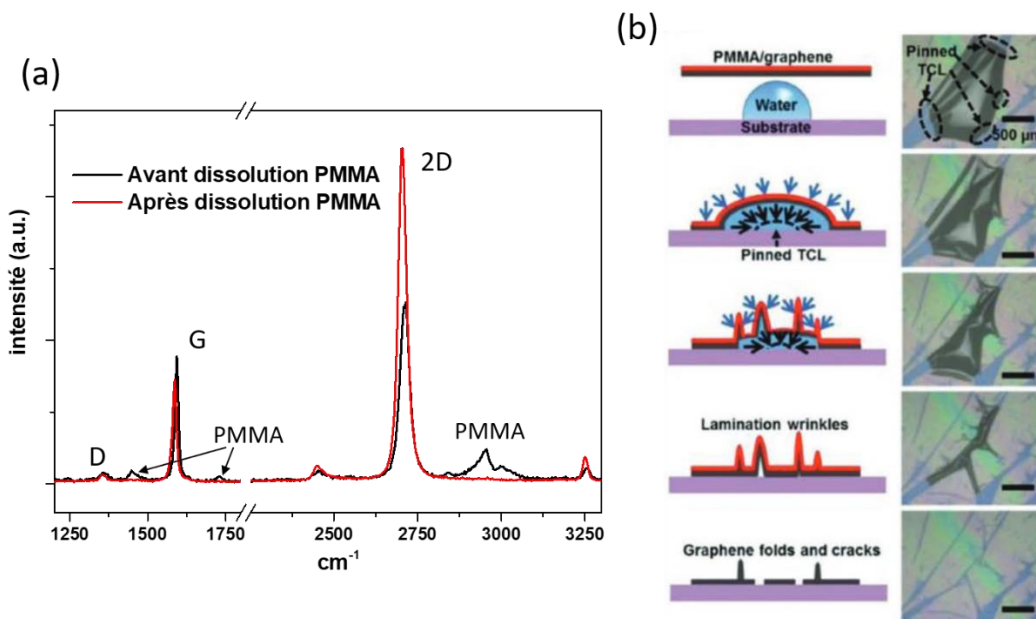


Figure 40 : (a) Spectres Raman (532 nm) avant et après dissolution du PMMA. (b) Schéma explicatif de l'apparition de trous dans le graphène après dissolution du PMMA. Tiré de [53].

À l'opposé du taux de perte d'échantillons obtenu avec la méthode du transfert électrochimique, la gravure chimique ne donne que très peu de pertes. La plupart des échantillons dont le transfert échoue sont dus à des erreurs de manipulation lors de la déposition du graphène sur son substrat. Pour éviter au maximum le problème des plis illustré à la Figure 40b, nous réalisons des recuits des échantillons à différentes étapes. Avant la gravure du cuivre, un recuit à 170 °C pendant 15 min est effectué afin de dépasser la température de fusion du PMMA, permettant à celui-ci de remplir entièrement les aspérités de surface laissées par le substrat de cuivre, dont la surface est très rugueuse en raison de la fabrication par laminage (les traits de laminage sont visibles sur la photo d'un échantillon de graphène CVD sur cuivre à la Figure 37). De même, avant la dissolution du PMMA, un recuit à 170°C est aussi effectué pour évaporer le maximum d'eau qui pourrait être piégée entre le graphène et son substrat, augmentant ainsi l'adhérence du graphène à son substrat en diminuant la présence d'eau [187].

Finalement, le choix de la méthode de transfert de graphène CVD pour cette thèse s'est porté sur la dissolution chimique du cuivre, privilégiant la reproductibilité des transferts et leur taux de réussite. La Figure 41 montre un exemple de graphène transféré par gravure chimique du cuivre. Sur la Figure 41a, on peut voir la surface entièrement couverte en violet, avec un trou de graphène visible en violet plus clair qui laisse apparaître le substrat de SiO<sub>2</sub>. En bleu foncé, des motifs aléatoires apparaissent, qui sont les replis de la face arrière. La Figure 41b montre la topographie de la surface du graphène, avec notamment les motifs visibles sur la Figure 41a. En plus de cela, des traits plus fins qui n'apparaissent pas sur la

Figure 41a peuvent être aperçus sur la Figure 41b. La Figure 41c présente des coupes topographiques perpendiculaires aux motifs obtenues par AFM, avec des hauteurs de l'ordre de la centaine de nanomètres.

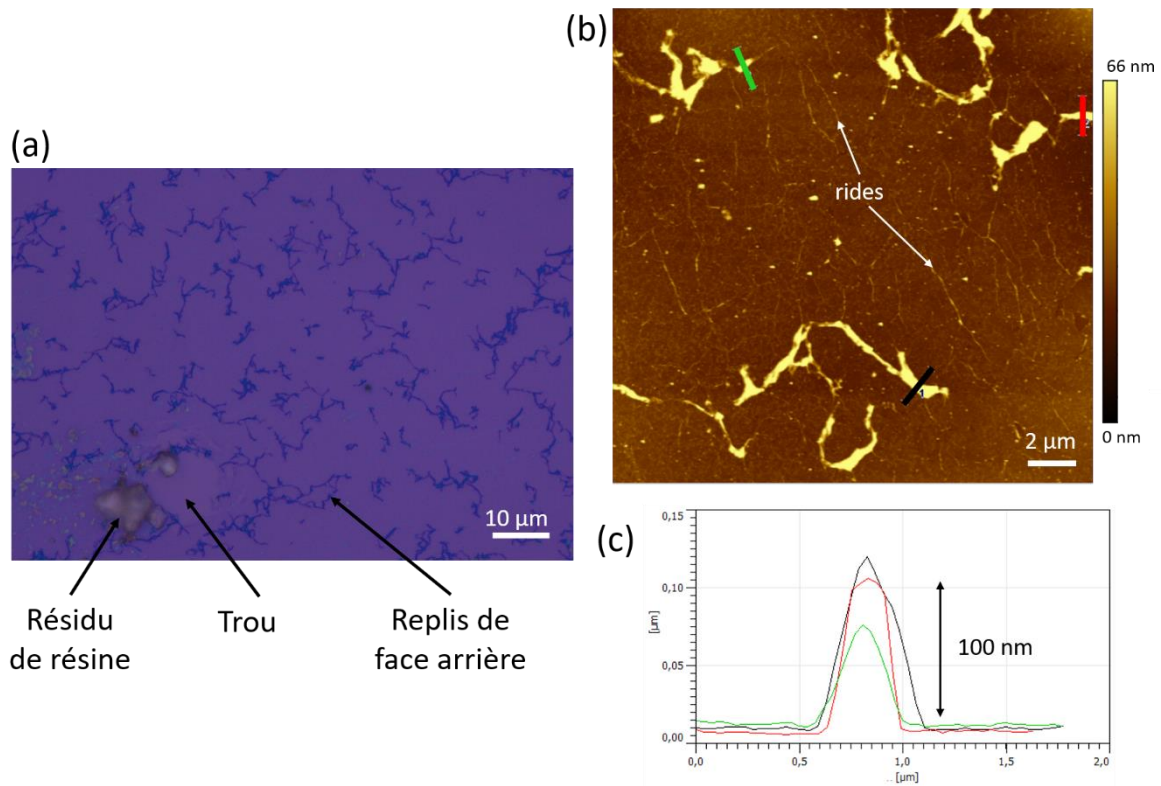


Figure 41 : (a) Image au microscope optique d'un échantillon de graphène CVD sur SiO<sub>2</sub>. (b) Image topographique en AFM-tapping de la surface du graphène. (c) Coupe AFM le long des traits noir, rouge et vert visibles sur (b).

Les motifs de 100 nm de hauteur, qui n'existent pas sur les échantillons de graphène transférés par la méthode électrochimique, sont attribués à des replis de graphène de la face arrière des échantillons de graphène/cuivre. En effet, la croissance du graphène CVD a lieu sur les deux faces du substrat métallique, mais seule la face supérieure reçoit une couche de PMMA. Lorsque le cuivre est dissous, le graphène de la face arrière, sans tenue mécanique, se replie sur lui-même et se colle sous la couche supérieure de graphène. Les traits beaucoup plus fins visibles seulement à l'AFM, appelés « rides » dans la littérature, sont dus à la différence de coefficient de dilatation entre le cuivre et le graphène, créées lors du retour à température ambiante des échantillons à la fin de la croissance [188]. Il est possible de s'affranchir des replis de la face arrière en procédant à une étape de gravure plasma O<sub>2</sub> avant la dissolution du cuivre [189]. Mais les replis n'étant pas identifiés comme problématique pour notre application et la gravure plasma demandant une étape supplémentaire dans un protocole déjà très chronophage, il a été choisi de ne pas réaliser de traitement de la face arrière.



Avec la méthode de transfert du graphène CVD fixée, il est possible de passer à l'étape de photolithographie en salle blanche. Cela permet d'obtenir des électrodes de graphène dont la surface de travail est contrôlée et reproductible.

### **3. Photolithographie : Métallisation et contrôle de la surface de graphène**

La fabrication de dispositifs électroniques à l'échelle macro et micrométrique nécessite de travailler dans un environnement extrêmement propre afin de minimiser la présence de poussières ou d'autres éléments contaminants qui pourraient dégrader les surfaces des échantillons. C'est pourquoi la métallisation et le contrôle des surfaces de graphène ont été réalisés en salle blanche. Les méthodes de photolithographie disponibles dans cet environnement nous ont permis de réaliser des dépôts de métallisation avec les motifs souhaités, nécessaires pour connecter le graphène au reste du système électrochimique mais aussi effectuer des mesures électriques.

En outre, la photolithographie permet de donner la forme souhaitée à l'électrode graphène. Pour cela les zones de graphène que l'on souhaite conserver sont protégées par une résine tandis que le reste de la surface est supprimé au moyen d'une gravure plasma.

#### **3.1. Principe de fonctionnement et description des masques**

La photolithographie utilise la lumière pour transférer un motif à partir d'un masque optique sur une couche de matériau photosensible, appelée résine photosensible. Le principe de fonctionnement est décrit sur la Figure 42. Pour la première étape, une couche de résine photosensible est déposée sur un substrat propre par spin-coating. Cette résine peut être positive ou négative. Ensuite, la deuxième étape consiste à placer un masque optique contenant le motif souhaité au-dessus de l'échantillon. Dans notre cas, le substrat utilisé est constitué d'une couche de SiO<sub>2</sub> de 300 nm sur une couche de Si, et le masque est en verre avec des motifs en chrome. La lumière (souvent dans la gamme UV) est alors projetée à travers le masque, exposant certaines parties de la résine, comme montré à l'étape 2 de la Figure 42. Après exposition, le substrat est plongé dans un développeur chimique. Le comportement de la résine dépend de son type : la résine positive devient soluble dans le développeur là où elle a été exposée à la lumière tandis que la résine négative devient insoluble dans le développeur là où elle a été exposée à la lumière. Ainsi, dans un cas, des plots de résine subsistent aux emplacements des motifs, et dans l'autre cas, des trous apparaissent à ces emplacements.

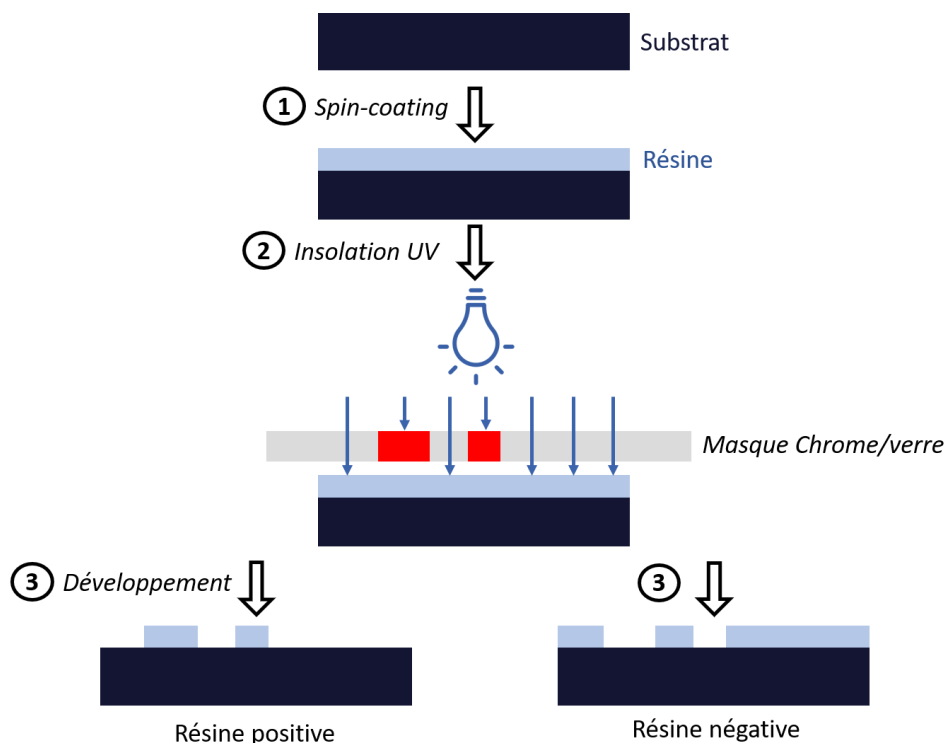


Figure 42 : Schéma du principe de fonctionnement de la photolithographie avec une résine positive et une résine négative.

Plusieurs motifs de masques de lithographie ont été conçus au cours de cette thèse afin d'adapter le design des électrodes aux résultats observés lors des caractérisations électrochimiques. La Figure 43 présente trois types d'électrodes fabriquées. Le motif initial, conçu pour le projet MIGRASENS est visible sur la Figure 43a. Il s'inspire d'un format classique d'électrode, semblable à celles proposées par Dropsens [190] avec leurs « screen-printed electrodes » (SPE). Les trois électrodes du système électrochimique (électrode de travail, contre-électrode et électrode de référence) sont regroupées sur une même plateforme, permettant des mesures électrochimiques *in-situ* réalisables de façon plus simple et rapide. Dans notre cas, les trois électrodes sont en graphène et l'électrode de référence nécessitera un dépôt d'argent pour servir de référence. La surface de l'électrode de travail est fixée à 3 mm de diamètre pour correspondre à la surface de nos électrodes de carbone vitreux. Sur les bords du masque, on peut voir six croix d'alignement (en jaune), qui comme leur nom l'indique, permettent de repositionner le masque au bon emplacement entre les différentes étapes de photolithographie. Elles sont déposées sur le substrat de Si/SiO<sub>2</sub> au même moment que les trois pads de connexion (carrés jaunes en bas du masque), qui servent à connecter les électrodes au potentiostat. L'objectif de ce type de masque est de faire une preuve de concept pour le projet MIGRASENS, dans lequel plusieurs électrodes de ce type seront placées en parallèle sur un même substrat, chacune étant fonctionnalisée pour un polluant différent, créant ainsi un réseau de capteurs de type *Lab-on-Chip*.

Les deux autres masques visibles sur les Figure 43b et c sont quant à eux fabriqués pour la caractérisation électrique et électrochimique des électrodes de graphène. Ils ne présentent qu'une seule électrode au lieu de trois, car leur objectif est de permettre l'étude de l'élément principal du capteur électrochimique : l'électrode de travail. Deux surfaces d'électrodes sont choisies, une de 3 mm de diamètre pour la comparaison avec le carbone vitreux et une de 1 mm de diamètre pour aller vers une miniaturisation du capteur. Cela représente une surface quasiment 10 fois inférieure, passant de 0,07 cm<sup>2</sup> à 0,008 cm<sup>2</sup>. Une croix de Hall est également ajoutée pour pouvoir réaliser la caractérisation électrique des propriétés du graphène. Maintenant que les masques sont présentés, les différentes étapes en salle blanche pour obtenir une électrode fonctionnelle vont être détaillées.

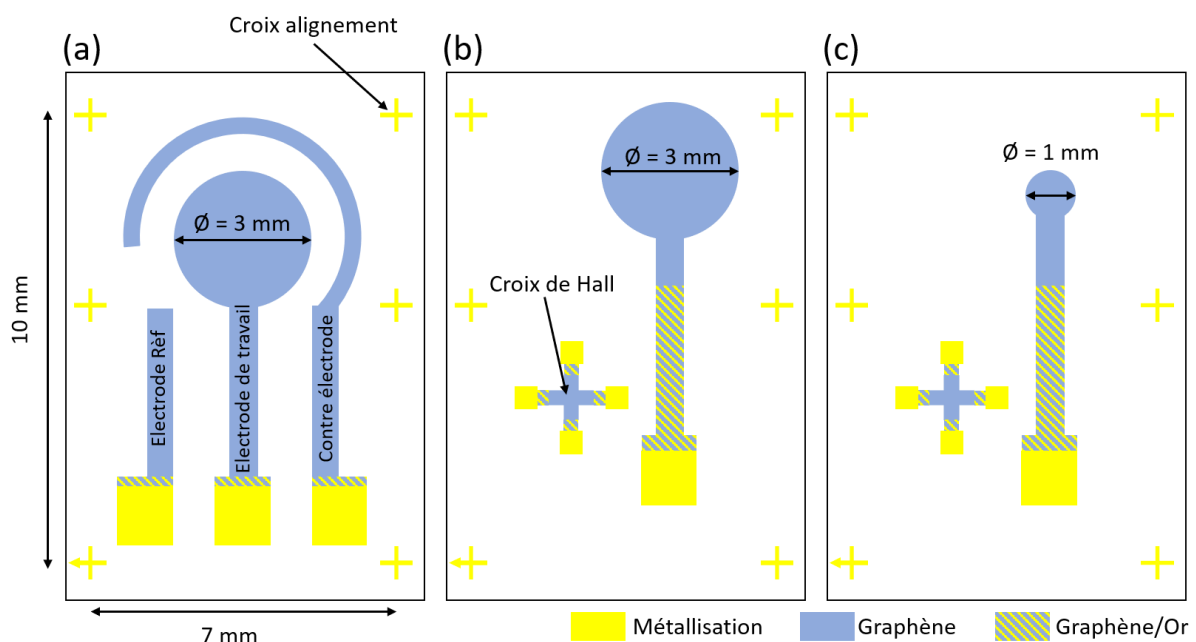


Figure 43 : Schéma des motifs du masque de photolithographie (a) pour un système à trois électrodes type « lab-on-chip », (b) une électrode de 3 mm de diamètre et (c) une de 1 mm de diamètre.

### 3.2. Etapes de fabrication en salle blanche

Dans cette thèse, deux types de graphène sont utilisés : le graphène CVD sur cuivre et le graphène épitaxié (EG) sur carbure de silicium. Le premier doit être transféré sur un substrat, comme détaillé dans la partie 2.2 de ce chapitre, tandis que le second est déjà sur un substrat isolant et ne nécessite donc pas de transfert. Cette différence est importante puisque dans le cas d'un échantillon de graphène CVD, le transfert peut se faire sur un substrat déjà métallisé (Figure 44a). La métallisation peut également être réalisée après le transfert, directement sur le graphène (Figure 44b). Pour l'EG, la question ne se pose pas, en l'absence de transfert, la métallisation ne peut se faire que par le dessus du graphène. Des mesures de résistance de contact ont été réalisées pour les métallisations positionnées dessus et dessous

le graphène et aucune différence significative n'a été observée. Il a donc été choisi de réduire au maximum le nombre d'étapes en salle blanche, et par conséquent, le nombre de fois où une résine est déposée sur le graphène, en métallisant les substrats avant le transfert. En plus de diminuer les contacts graphène/résine, cela permet aussi la réutilisation des substrats, diminuant ainsi le coût des expérimentations et leur impact environnemental.

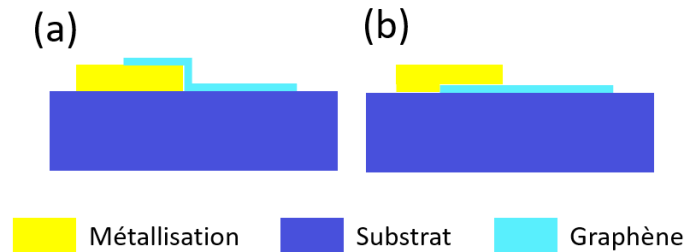


Figure 44 : Illustration (a) du transfert de graphène sur un substrat métallisé et (b) de la métallisation après transfert du graphène.

### 3.2.1. Métallisation des substrats

Pour les différentes étapes de photolithographie, il a été choisi d'utiliser une résine positive/négative : l'AZ5214. En fonction des conditions de recuit effectuées après exposition aux UV, cette résine agira comme une résine négative ou une résine positive au moment de son passage dans le développeur. Pour l'étape de métallisation, c'est en fonctionnement « résine négative » qu'elle est utilisée. Le dépôt de la résine se fait par spin-coating à 3000 tr/min pendant 30 s suivi d'un recuit de 1 min à 110 °C. Les étapes suivantes sont présentées sur la Figure 45. Après l'apposition du masque sur l'échantillon, celui-ci est exposé à une fluence de 75 mJ/cm<sup>2</sup> (étape 1 de la Figure 45). Après un recuit de 1 min à 120 °C, l'échantillon est à nouveau exposé aux UV à une fluence de 200 mJ/cm<sup>2</sup>, mais cette fois sans masque pour que toute la surface soit exposée. L'échantillon est ensuite plongé pendant 1 min 30 dans la solution de développement, l'AZ726. Seule la partie qui était initialement cachée par le masque sera dissoute, créant un trou comme visible à l'étape 4 de la Figure 45. Un dépôt de métallisation Titane/Or de 20/100 nm est ensuite réalisé par pulvérisation (étape 5, Figure 45). La dernière étape est le *lift-off* (étape 6, Figure 45), consistant à dissoudre dans de l'acétone l'ensemble de la résine présente sous la couche de métallisation. Les seules zones où les métallisations subsisteront seront celles où la surface du substrat n'était pas protégée par la résine lors de la pulvérisation des couches de Titane/Or.

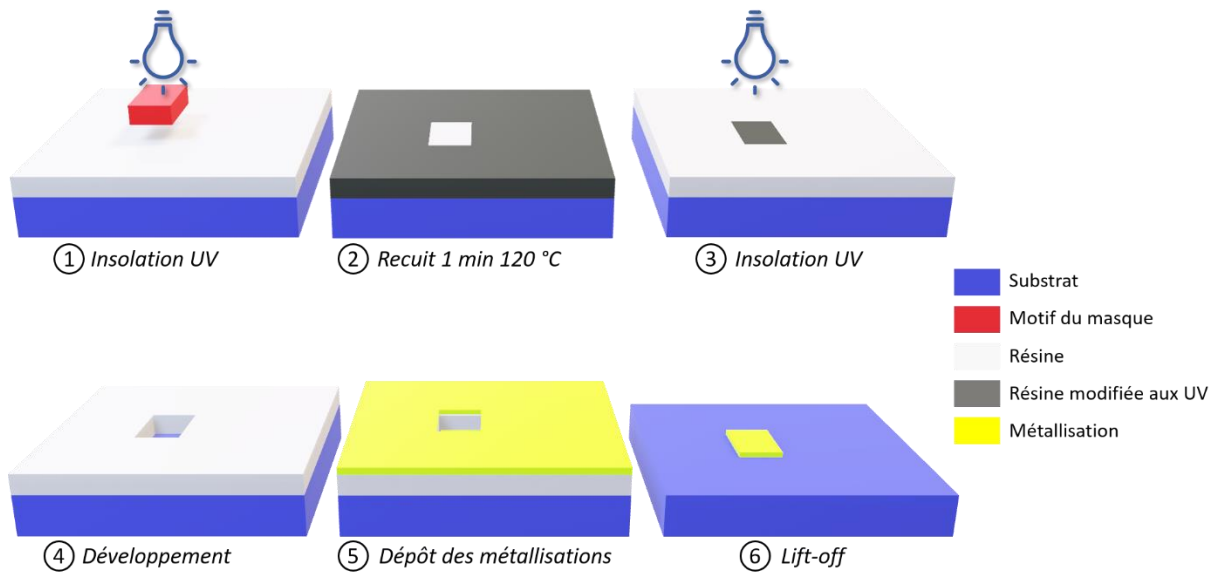


Figure 45 : Etapes de photolithographie pour l'obtention des substrats métallisés.

La Figure 46 montre un exemple de substrat de Si/SiO<sub>2</sub> métallisé après traitement en salle blanche. L'adhérence de la métallisation de Titane/Or est suffisamment forte pour que l'échantillon soit plusieurs fois réutilisable après un rinçage aux ultrasons.

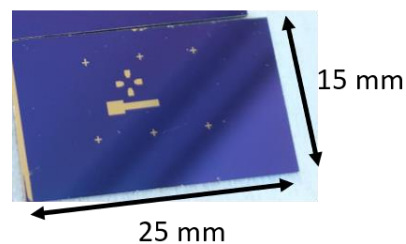


Figure 46 : Substrat de Si/SiO<sub>2</sub> métallisé et prêt pour un transfert de graphène.

### 3.2.2. Gravure plasma des électrodes de graphène

Une fois le transfert effectué sur le substrat, une gravure plasma des zones de graphène non désirées est obligatoire pour permettre un contrôle des surfaces de travail. Etant donné que la résine photosensible AZ5214 peut fortement dégrader le graphène, deux couches de protection ont été étudiées pour le protéger lors des étapes en salle blanche : les résines non-photosensibles LOR5A et l'hexaméthylsilazane (HMDS). Les résultats de ces deux résines seront présentés ultérieurement. Pour améliorer l'adhérence du graphène au substrat avant les différentes manipulations, les échantillons subissent un recuit à 180 °C pendant 15 min. Une fois revenus à température ambiante, une couche de protection est déposée sur les échantillons. Pour la LOR5A, la couche est déposée à 3500 tr/min pendant 30 s, suivie d'un recuit de 1 min à 180°C. Pour le HMDS, le dépôt se fait à 3000 tr/min pendant 30 s, suivi d'un recuit de 1 min à 120 °C. Ensuite, la résine photosensible AZ5214 est déposée par spin-coating à 3000 tr/min pendant 30 s, puis recuite pendant 1 min à 110 °C. Les étapes

suivantes sont illustrées sur la Figure 47. Pour simplifier la figure, les métallisations ne sont pas représentées, mais elles sont présentes sur le substrat avant le transfert du graphène. La couche « résine » comprend à la fois la couche de protection et la couche photosensible.

Dans la première étape, après apposition du masque sur l'échantillon, celui-ci est exposé à une fluence de 200 mJ/cm<sup>2</sup>. Cette fois-ci, la résine est utilisée en mode positif, l'échantillon peut directement être développé pendant 1 min 30 dans l'AZ726. Seule la partie qui était initialement cachée par le masque va rester, comme visible à l'étape 3. Ensuite, la gravure du graphène est effectuée par exposition d'un plasma d'O<sub>2</sub> pendant 2 min. Cela permet de détruire toute la surface de graphène non-protégée par la résine. Après nettoyage de la résine restante dans un bain d'acétone, le graphène est prêt à l'emploi.

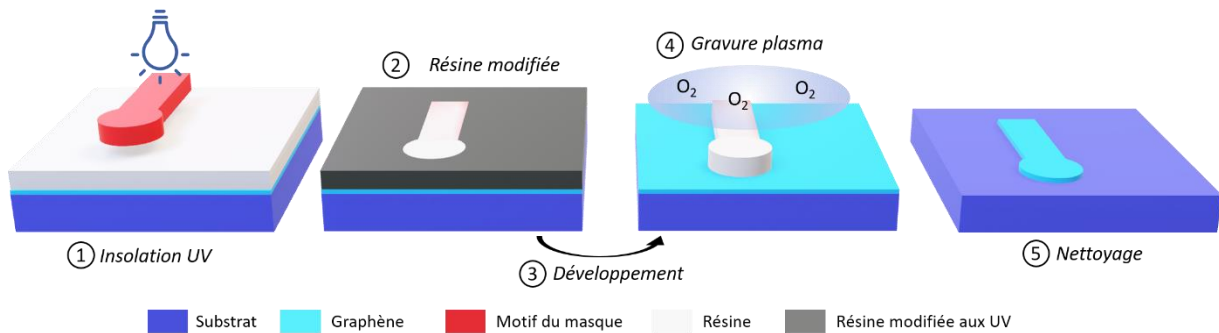


Figure 47 : Etapes de photolithographie pour l'obtention d'électrodes de graphène.

Des exemples d'électrodes photolithographiées avec les masques présentés sur la Figure 43 sont montrés sur la Figure 48. Un exemple de connexion au reste du circuit est visible sur la Figure 48b, où un fil de cuivre est connecté à la laque d'argent sur le pad de métallisation et isolé par de la résine époxy. Les étapes de photolithographie présentées précédemment pour la métallisation et la gravure du graphène sont appliquées de la même façon pour la fabrication d'électrodes d'EG. La différence réside dans l'application d'une couche de résine non-photosensible pour le protocole de métallisation afin de protéger le graphène de l'AZ5214. De plus, le chrome ayant une meilleure adhérence au SiC, c'est un dépôt Chrome/Or de 20/100 nm qui est effectué.

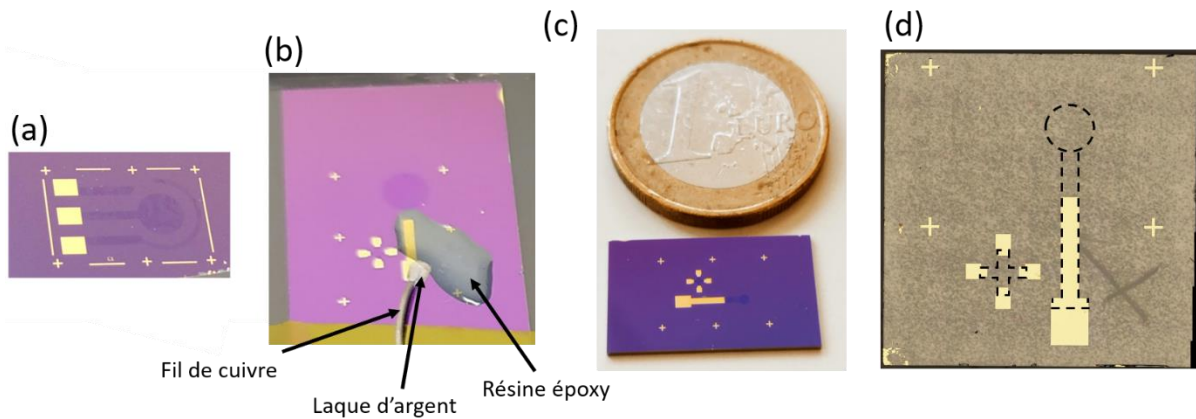


Figure 48 : (a), (b) et (c) Photos d'électrodes de graphène CVD correspondant aux masques montrés sur la Figure 43. (d) Photo d'une électrode de graphène épitaxié correspondant au masque de 1 mm de diamètre. Les zones de graphène étant invisibles, elles sont délimitées par les pointillés noirs.

### 3.2.3. Graphène CVD : comparaison LOR5A et HMDS

Initialement, le protocole utilisé pour la gravure du graphène utilisait la LOR5A pour protéger le graphène de la résine photosensible. Cependant, après dissolution des résines de photolithographie, la qualité des résultats était très aléatoire avec de nombreuses électrodes qui présentaient des surfaces de graphène très endommagées comme celle montrée Figure 49a. On peut voir très clairement que le graphène est arraché sur la majeure partie de l'électrode, la rendant inexploitable. Cela concernait plus de 70% des électrodes. De plus, en spectroscopie Raman après photolithographie, un signal correspondant à la résine LOR5A était présent sur les spectres, comme visible entre  $1300$  et  $1500\text{ cm}^{-1}$  sur la Figure 49c. Malgré des bains de nettoyage dans des solvants tels que l'acétone, l'isopropanol, l'éthanol ou le N-Méthyl-2-pyrrolidone, le signal persistait. Il a été décidé de tester une autre résine de protection. Une image du graphène après gravure, protégé avec du HMDS, et le spectre Raman associé sont montrés sur la Figure 49c. L'électrode de graphène est complète et aucune pollution n'est alors observée en spectroscopie Raman. Ces résultats nous ont amené à revoir le protocole initial et remplacer la résine de protection LOR5A par la résine HMDS.

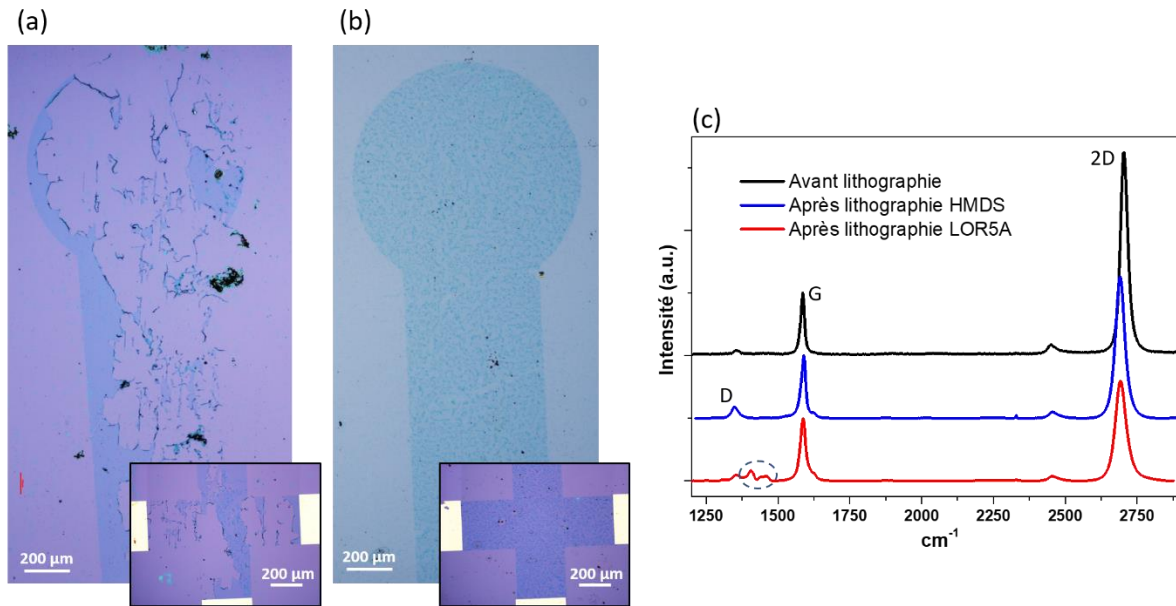


Figure 49 : (a) Photo au microscope optique d'une électrode de graphène CVD et d'une croix de Hall photolithographiées avec de la LOR5AS et (b) avec du HMDS. (c) Spectre Raman d'échantillons de graphène CVD avant photolithographie et après photolithographie avec de la LOR5A ou du HMDS.

Une fois ces étapes de micro-fabrication achevées, le transfert, la mise en forme du graphène et les caractérisations électriques et électrochimiques peuvent être réalisées. La suite du chapitre va donc se concentrer sur l'étude des propriétés de nos feuillets de graphène CVD et épitaxié.

## 4. Caractérisation électrique

L'un des moyens d'apprécier la qualité de nos échantillons de graphène et de vérifier que les processus en salle blanche ne dégradent pas trop leurs performances est la caractérisation de leurs propriétés électriques. Dans la littérature, la comparaison des échantillons de graphène est basée principalement sur des grandeurs telles que la résistivité, la densité de porteurs de charge et la mobilité [191], [192].

### 4.1. Résistivité, densité de porteurs de charge et mobilité

En plus des croix de Hall placées à côté des électrodes de graphène qui permettent de réaliser des mesures 4 points, des configurations destinées à faire des mesures de répétabilité ont aussi été fabriquées. L'une d'elle propose des croix de Hall de différentes tailles (Figure 50a) et l'autre présente des croix toutes identiques et de même dimension que celles des substrats d'électrode (Figure 50b). La Figure 50c, quant à elle, montre une photo des pointes de mesures placées sur les métallisations. Pour le graphène CVD, la moyenne des résistivités des échantillons est  $\rho = 1044 \Omega/\text{sq} \pm 370$ , la densité de porteurs de charge  $n = 4,52 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \pm 0,6$  et la mobilité  $\mu = 1460 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \pm 422$ . Toutes les mesures sont



faites à température ambiante (20°C) et sans contrôle de la composition de l'air ambiant. Ces résultats sont en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature pour des échantillons de graphène CVD transférés sur Si/SiO<sub>2</sub> [157], [193], [194].

Le nombre limité d'échantillons d'EG disponibles ne nous a pas permis de réaliser des échantillons tels que décrits dans les Figure 50a et b, mais des mesures ont tout de même été effectuées sur les croix de Hall des électrodes. Pour le graphène épitaxié, les caractérisations électriques ont donné les résultats suivants :  $\rho = 3838 \Omega/\text{sq} \pm 665$ ,  $n = 1,16 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \pm 0,1$  et  $\mu = 1028 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \pm 311$ . Des échantillons similaires dans la littérature montrent une mobilité moyenne entre 1000 et 1500  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et une densité de porteurs de charge de  $10^{12}$  à  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  [191], [195]. Par conséquent, les échantillons de graphène ne semblent pas révéler de dégradation critique des propriétés électriques après photolithographie en salle blanche.

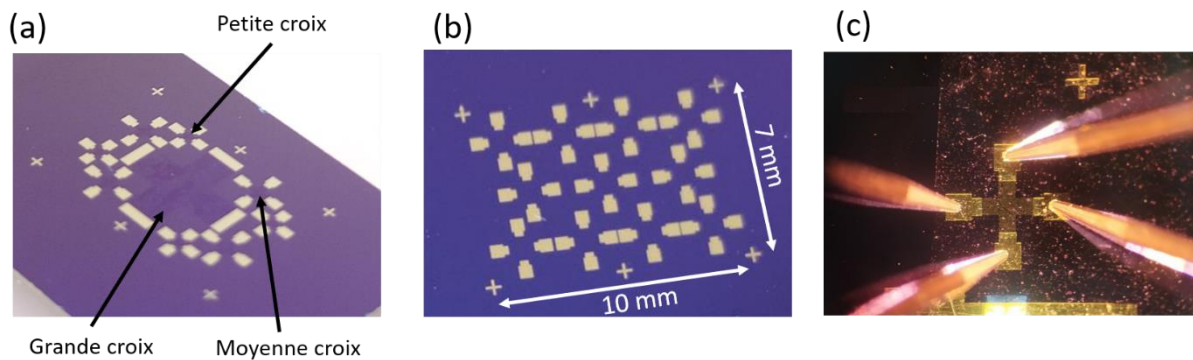


Figure 50 : (a) Photo d'un échantillon de graphène CVD présentant différentes tailles de croix de Hall. Les canaux de graphène mesurent  $200 \times 600 \mu\text{m}^2$  pour les petites,  $330 \times 1000 \mu\text{m}^2$  pour les moyennes et  $1600 \times 4800 \mu\text{m}^2$  pour la grande. (b) Photo d'un exemple de substrat métallisé pour des mesures de de répétibilité. Toutes les croix ont des canaux de  $330 \times 1000 \mu\text{m}^2$ . (c) Photo de la croix de Hall de graphène d'une électrode de graphène CVD avec les pointes de mesures électriques du testeur sous pointes.

La Figure 51a présente les mesures de résistivité, de densité de porteurs de charge et de mobilité pour l'échantillon présenté en Figure 50b. Aucune variation nette n'est observée entre les différentes tailles de croix dispersées sur la surface du graphène, suggérant une bonne homogénéité pour ce graphène de grande dimension.

Le graphène présenté dans cette thèse a pour vocation d'être utilisé comme électrode, donc à être plongé en solution. Un échantillon, tel que présenté sur la Figure 50c, a été plongé dans une solution aqueuse de chlorure d'hexaammineruthénium(III) 2,5 mM et KCl 0,1 M. La solution utilisée ici est l'une de celles qui permettra de réaliser les caractérisations électrochimiques du graphène. L'échantillon est ensuite rincé à l'eau milliQ et séché à l'air ambiant. Les caractérisations avant et après 10 min d'immersion dans la solution (Figure 51b) ne révèlent aucune différence significative laissant supposer que l'immersion dans la solution n'a pas d'impact sur le graphène. Nous en concluons que l'immersion en milieu aqueux avec

des espèces chimiques électroactives ne semble pas avoir dégradé les propriétés électriques du graphène.

Enfin, des mesures des échantillons au cours du temps, lorsqu'ils sont stockés à l'air ambiant ont été réalisées afin de vérifier la stabilité du graphène. Les mesures effectuées le lendemain de la photolithographie, après une semaine et après un mois (Figure 51c) mettent en évidence des évolutions notables : la mobilité diminue légèrement au cours du temps, la résistivité augmente fortement et s'accompagne d'une chute de la densité de porteurs. Ce résultat est plutôt attendu lorsque des échantillons restent en contact avec l'air ambiant. En effet, le graphène a tendance à adsorber les molécules de gaz ( $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $NO$ ,  $NH_3$ ,  $CO$ ) présentes à sa surface, créant ainsi des couplages électroniques avec le graphène et donc modifie ses propriétés électriques [193], [196]. Il est possible de faire désorber le graphène, notamment par des recuits sous vide, afin de retrouver des propriétés plus proches des propriétés intrinsèques du graphène [193]. Cependant, dès la remise en contact avec l'air, l'adsorption sera très rapide et les propriétés seront à nouveau modifiées. Dans le cas de notre étude, nous privilégions la stabilité des électrodes de graphène et choisissons de ne pas essayer de désorber la surface du graphène avant les mesures électrochimiques afin que celui-ci soit toujours dans un état « d'équilibre » avec l'air ambiant.

Au-delà des trois études présentées ici, une observation plus générale mérite d'être soulignée : malgré la bonne qualité de nos échantillons, comparables à ceux décrits dans la littérature, une grande dispersion des mesures électriques est notable, comme en témoignent les écarts-types élevés sur les histogrammes de la Figure 51. Ces variations semblent plutôt logiques compte tenu du nombre d'étapes expérimentales nécessaires pour obtenir le produit final, à savoir l'échantillon de graphène photolithographié. En particulier, l'étape de transfert du graphène CVD peut être très dépendante de l'expérimentateur.

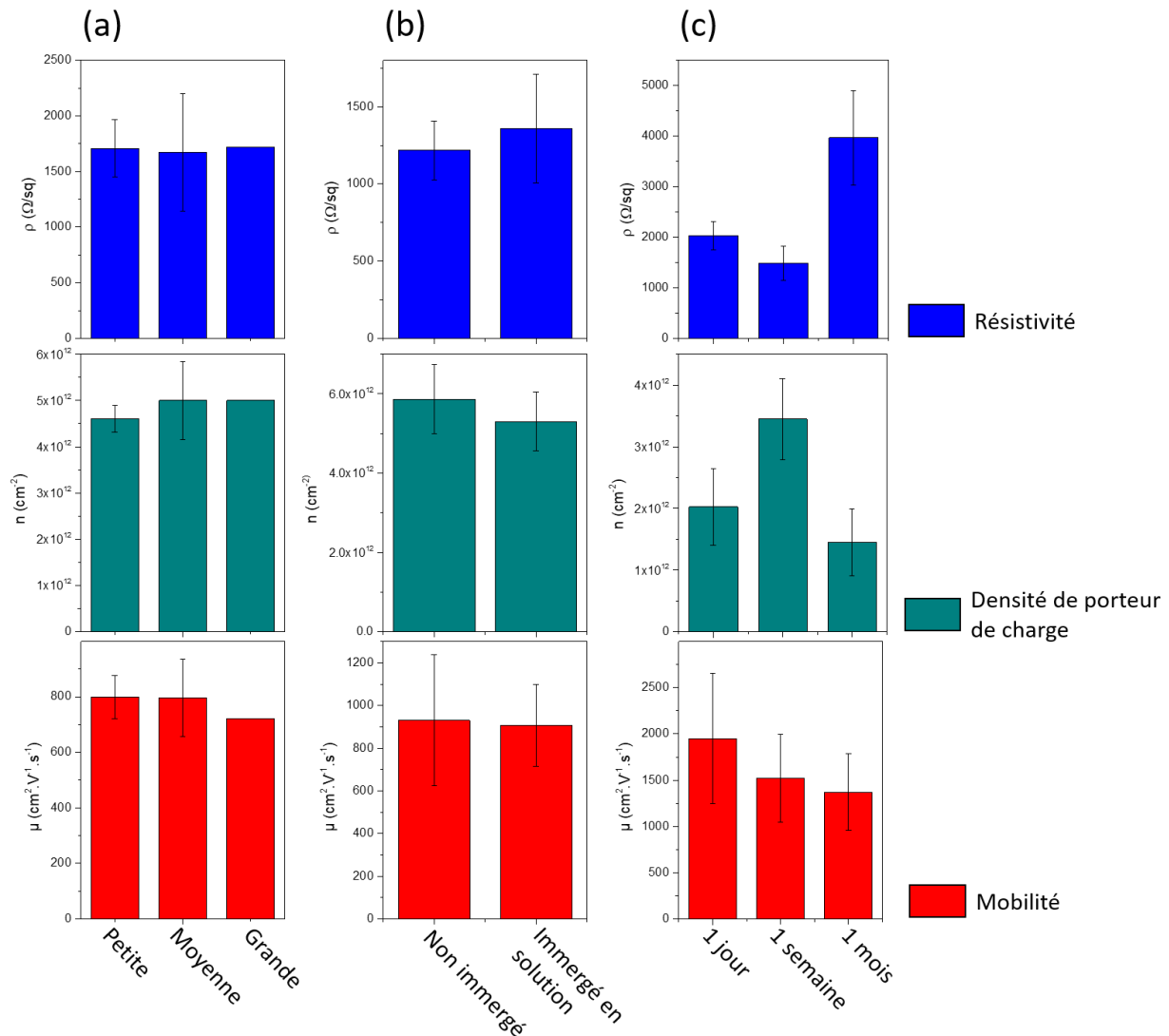


Figure 51 : Mesures de la résistivité, de la densité de porteurs de charge et de la mobilité du graphène CVD pour différentes conditions. (a) Mesures des différentes grandeurs en fonction des différentes tailles des canaux de graphène (détaillées Figure 50). (b) Mesures avant et après immersion des échantillons dans une solution aqueuse de chlorure d'hexaammineruthenium(III) 2,5 mM et KCl 0,1 M. (c) Etude de l'évolution au cours du temps, avec des mesures faites le lendemain de la photolithographie, 1 semaine après et 1 mois après.

## 4.2. Courbe ambipolaire

Dans le chapitre 1, il a été mentionné qu'il était possible de faire varier la position du niveau de Fermi du graphène de part et d'autre du point de Dirac par l'application d'une tension de grille. Cela permet, par exemple, de passer d'une conduction majoritairement effectuée par les trous à une conduction majoritairement effectuée par les électrons et de contrôler ainsi la conductivité du graphène. Cela apporte donc aussi des informations sur le dopage intrinsèque des échantillons de graphène étudiés. Pour cela, un dispositif de transistor à effet de champ, très similaire à celui le plus utilisé en électronique, le MOSFET (Metal Oxyde Semiconductor Field Effect Transistor), doit être mis en place. Dans le cas d'un transistor à base de graphène,

on parlera de GFET (Graphene Field Effect Transistor, représenté schématiquement Figure 52a). Le canal de graphène est l'une des deux branches de la croix de Hall montrée Figure 50a. La résistance du graphène est mesurée entre le drain et la source, qui sont les métallisations d'or de la croix, et la grille est la face arrière conductrice de l'échantillon, la couche de Si (dopé P). Contrairement à un MOSFET dont la tension de grille permet de passer d'un canal isolant à conducteur, le graphène restera toujours conducteur et sa résistivité variera en fonction du potentiel de grille. Ce comportement est illustré par la courbe bien connue de la Figure 52b obtenue à basse température (1 K) sur un graphène exfolié mécaniquement et transféré sur Si/SiO<sub>2</sub> par Novoselov et Geim [34].

La Figure 52c montre l'évolution de la résistance du graphène pour un balayage de tension de grille entre 0 et 40 V. Les mesures VdP et Hall préalablement faites sur cet échantillon donnent des caractéristiques électriques telles que :  $\rho = 1705 \text{ } \Omega/\text{sq}$ ,  $n = 1,4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  et  $\mu = 2605 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Le maximum de résistance est atteint au point de neutralité de charge ( $n \leq 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  [34]), ici pour une tension de grille  $V_G = 26 \text{ V}$ . La position du niveau de Fermi  $E_F$  autour du point de Dirac est représentée schématiquement par différents remplissages des cônes de Dirac, en rouge et bleu sur la Figure 52c pour faire le parallèle avec la courbe de la Figure 52b. En comparant cette courbe avec celle de Novoselov et Geim, deux points importants apparaissent. Premièrement, en raison des conditions expérimentales (température, atmosphère non-contrôlée, etc.) le point de neutralité de charge n'est pas aussi marqué et les résistances obtenues sont plus élevées. Deuxièmement, les mesures révèlent un fort dopage intrinsèque de nos échantillons, puisque le point de Dirac est atteint pour des tensions de grille positives, contrairement à la courbe de Geim [34] où le maximum de résistance est à  $V_G = 0 \text{ V}$ . On en déduit donc que notre échantillon de graphène CVD est naturellement dopé P. Ce dopage, tout à fait classique pour des échantillons de graphène CVD transférés sur Si/SiO<sub>2</sub>, est notamment dû au substrat [197] mais aussi fortement lié à l'utilisation du PMMA comme résine de transfert [198].

L'acquisition d'une courbe ambipolaire permet aussi la vérification de la valeur de densité de porteurs de charge  $n$  obtenue par l'effet Hall. En effet, il est possible, à partir de la tension de Dirac ( $V_D$ , la tension de grille pour laquelle le point de Dirac est atteint) de remonter à la concentration de porteurs  $n$  [39] :

$$n = \frac{V_D \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r}{q \cdot e}$$

Où  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_r$  sont respectivement la permittivité du vide et la permittivité relative du SiO<sub>2</sub> (égale à 3,9),  $q$  la charge d'un électron,  $e$  l'épaisseur du diélectrique de SiO<sub>2</sub> (300 nm). Appliqué au cas de la Figure 52c, la valeur obtenue est  $n = 1,87 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  pour  $V_D = 26 \text{ V}$ . Le

résultat obtenu est donc très proche de la valeur mesurée via l'effet Hall ( $n = 1,4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ), corroborant ainsi la validité des mesures 4 pointes.

Ce type de mesure ne peut pas être réalisé sur nos échantillons de graphène épitaxié dû à la différence de substrat utilisé. L'épaisseur de SiC ne permet pas d'appliquer une tension de grille pour faire varier la résistance du graphène.

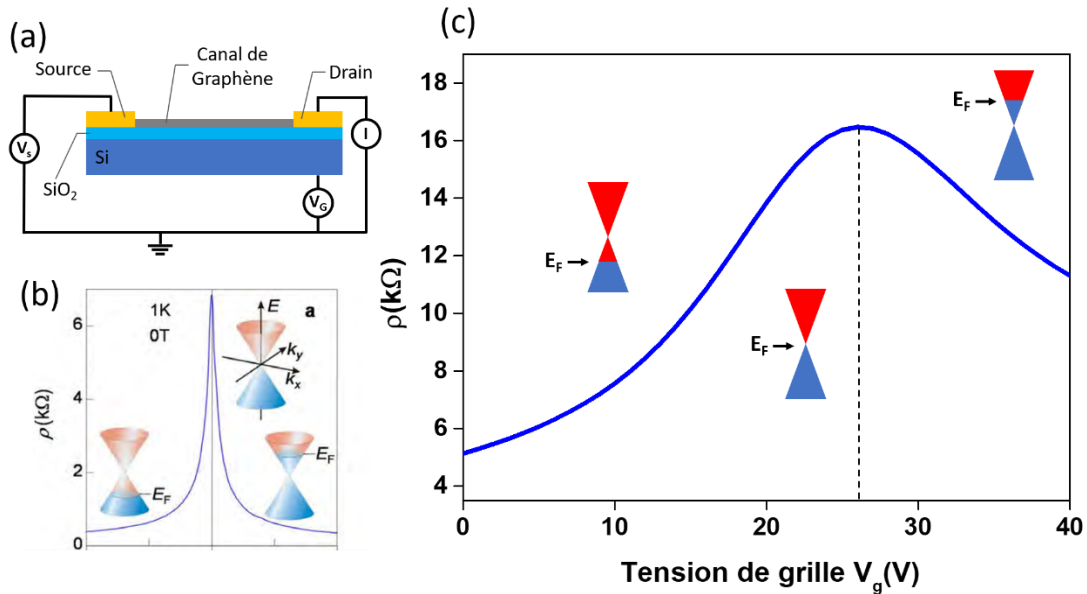


Figure 52 : (a) Schéma du dispositif de mesure GFET tel qu'appliqué pour nos échantillons. (b) Courbe ambipolaire réalisée en 2004 par Novoselov et Geim [33] ( $T^\circ = 1\text{K}$ ). (c) Courbe ambipolaire d'un échantillon de graphène CVD ( $T^\circ = 293\text{K}$ ).

En conclusion, nous avons pu vérifier la qualité de nos échantillons de graphène CVD et épitaxié. Leurs performances électriques, proches de celles observées dans la littérature, valident donc les méthodes de transfert et de photolithographie utilisées. Ces caractérisations faites, les performances de ces électrodes peuvent désormais être évaluées pour leur fonction première : la réalisation de réactions électrochimiques.

## 5. Caractérisations électrochimiques

Afin de caractériser les propriétés électrochimiques du matériau d'une électrode, il est possible d'étudier la cinétique de transfert de charge d'une sonde redox via des méthodes de voltampérométrie cyclique (CV). La cinétique de la sonde est caractéristique de la vitesse du transfert électronique à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. Une cinétique trop lente donnera lieu à des courants faradiques plus faibles, ce qui entraînera une sensibilité réduite de l'électrode. Pour une application en tant que capteur, il est donc crucial d'étudier la cinétique de transfert de charge afin d'optimiser les propriétés électrochimiques du matériau de l'électrode.

## 5.1. Présentation des sondes redox

Pour étudier l'électroactivité d'une électrode, la cinétique de transfert de charge d'une sonde redox est observée. Les sondes redox sont des espèces chimiques permettant des réactions d'oxydation et de réduction réversibles par simple échange d'électrons. Parmi les sondes les plus couramment utilisées dans la littérature, on retrouve le chlorure d'hexa-ammine ruthenium(III) ou (II) (couple  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ ), le ferricyanure ou le ferrocyanure de potassium (couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ), ou encore le ferrocène (couple  $\text{Fc}^{+/0}$ ).

L'étude de la cinétique de transfert de charge d'une sonde redox consiste à analyser les cycles d'oxydation et de réduction, comme décrit sur la Figure 53. L'exemple est pris pour le couple  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ . Dans un premier temps, un balayage en potentiel cathodique (réduction) est effectué. Le  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  présent à la surface de l'électrode capte un électron pour former  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ , ce qui se traduit par l'apparition d'un pic de réduction (négatif par convention). Ensuite, un balayage dans le sens inverse (en oxydation) est effectué. Le  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  ne pouvant pas céder un électron supplémentaire, car déjà à son degré d'oxydation maximal, seul le  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  qui vient d'être créé à l'électrode peut s'oxyder pour redonner  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ .

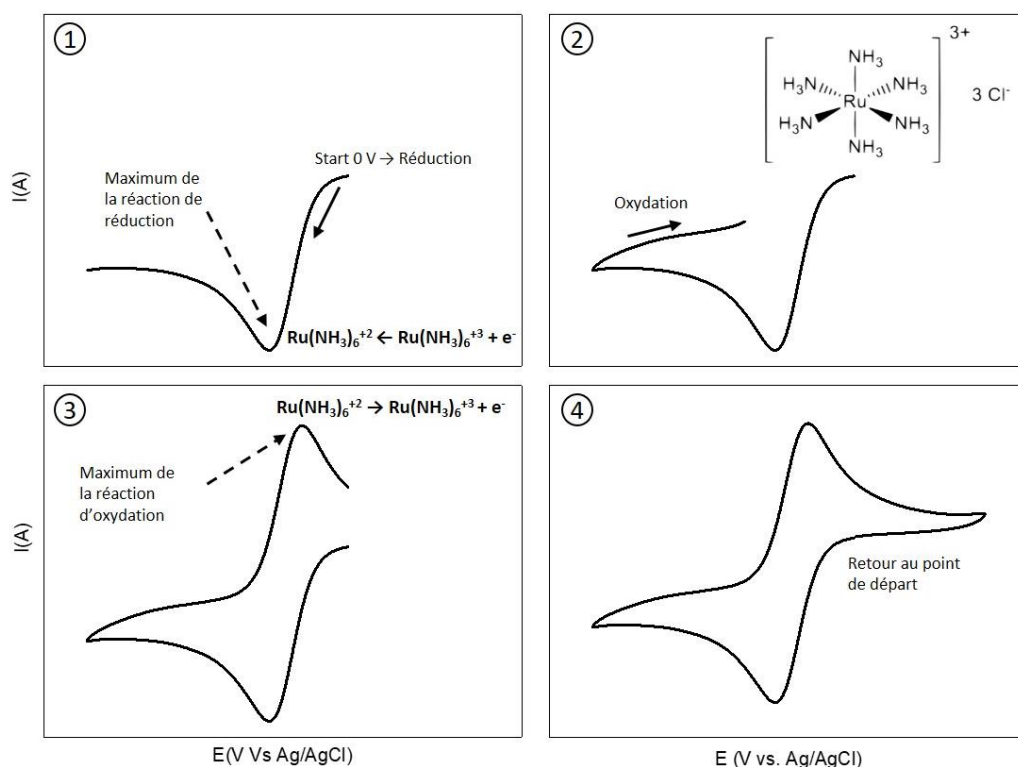


Figure 53 : Description des différentes étapes du cycle voltampérométrique d'une sonde. Exemple avec la sonde  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  2,5 mM dans KCl 0,1M 100%  $\text{H}_2\text{O}$  à 100 mV/s sur une électrode de carbone vitreux (GCE).

En répétant ces cycles, mais en changeant la vitesse de balayage, on obtient des informations sur la cinétique de transfert de charge. Si l'électrode est capable de réaliser des réactions électrochimiques rapidement à sa surface, la position des pics d'oxydation et de réduction ne dépendront pas de la vitesse de balayage, comme montré sur la Figure 54a. En revanche, si la cinétique de transfert de charge est trop lente, la réaction n'aura pas le temps d'être complète, ce qui entraînera un décalage des pics et un « écrasement » de ceux-ci (Figure 54b).

Les grandeurs extraites des voltampérogrammes sont données sur la Figure 54c.  $I_p^{ox}$  et  $I_p^{red}$  représentent respectivement les pics anodiques et cathodiques, qui sont les valeurs maximales des courants faradiques consommés par les réactions d'oxydation et de réduction.  $\Delta E_p$  désigne la différence de potentiel pic à pic, tel que  $\Delta E_p = (E_p^{ox} - E_p^{red})$ .

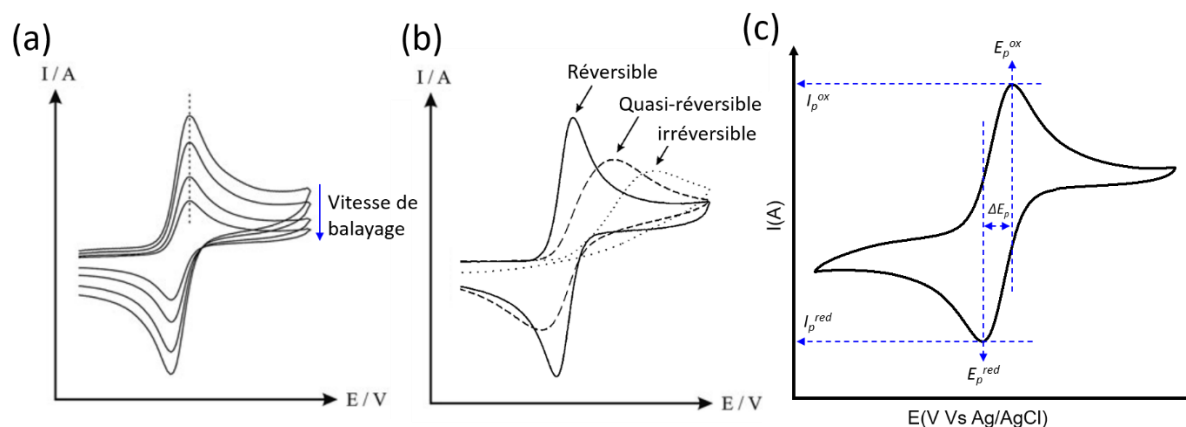


Figure 54 : (a) Exemple d'une réponse réversible lors d'un changement de vitesse de balayage d'une CV en présence d'une sonde redox. (b) CV pour une cinétique de transfert réversible, quasi-réversible et irréversible. (a) et (b) tirés de [199]. (c) Description des grandeurs d'intérêt extraites d'un voltampérogramme d'une sonde redox.

Un des paramètres utilisé pour déterminer la réversibilité d'une réaction est la valeur de la variation de potentiel entre le pic anodique et le pic cathodique  $\Delta E_p$ . Pour une CV dont le  $\Delta E_p$  est compris entre 57 et 141 mV, le transfert d'électrons sera considéré comme réversible. Entre 141 mV et 200 mV, on parle de quasi-réversibilité tandis qu'au-delà de 200 mV, la réaction sera considérée comme irréversible [199], [200].

Dans ce chapitre, deux types de sondes ont été sélectionnés pour évaluer les performances électrochimiques du graphène : le  $Ru(NH_3)_6^{3+/2+}$  et le  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ . La sonde  $Ru(NH_3)_6^{3+/2+}$  représente le cas le plus simple de réaction redox réversible puisque celle-ci n'est pratiquement pas affectée par les couches déposées en surface de l'électrode et n'a pas d'interactions chimiques avec la surface. Elle sert donc de référence pour l'étude des interactions chimiques de surface d'une électrode [201] [202]. En revanche, le  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$  sera nettement plus sensible à la présence d'espèces chimiques à la surface de l'électrode. En

particulier, il a été démontré que la présence d'espèces oxygénées à la surface de l'électrode réduit la cinétique de transfert de charge dû à la répulsion électrostatique avec les complexes ferro/ferricyanure chargés négativement [182].

## 5.2. Etude de l'électroactivité du graphène CVD

Le nombre d'électrodes d'EG étant très limité, il a été choisi dans un premier temps d'évaluer les performances des électrodes avec du graphène CVD. L'objectif est de fixer un design d'électrode qui ne sera plus modifié pour le reste de la thèse, afin de se concentrer sur la fonctionnalisation de surface du capteur. Toutes les CV en présence de sondes ont été réalisées dans des électrolytes aqueux composés de KCl 0,1M et de la sonde redox à 2,5 mM.

La Figure 55 présente les résultats des CV en présence de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  à différentes vitesses de balayage sur GCE et électrode de graphène CVD. Pour l'électrode de carbone vitreux (GCE), visible sur la Figure 55a, les valeurs de  $E_p^{\text{ox}}$  et  $E_p^{\text{red}}$  restent stables lorsque la vitesse de balayage augmente, se traduisant par un  $\Delta E_p$  quasiment constant et proche de 100 mV (Figure 55c). A l'opposé, sur graphène CVD (Figure 55b), le  $\Delta E_p$  augmente très nettement avec la vitesse de balayage, allant de 340 mV à 700 mV, et on observe un affaissement des pics anodique et cathodique. Les formes des voltampérogrammes sur GCE et graphène ainsi que les valeurs de  $\Delta E_p$  semblent donc indiquer respectivement un comportement réversible pour l'un et quasi-réversible pour l'autre. Malgré des performances sur le graphène bien inférieures à celles obtenues sur GCE, ces résultats préliminaires valident la possibilité d'utiliser nos électrodes de graphène pour la réalisation de mesures électrochimiques.



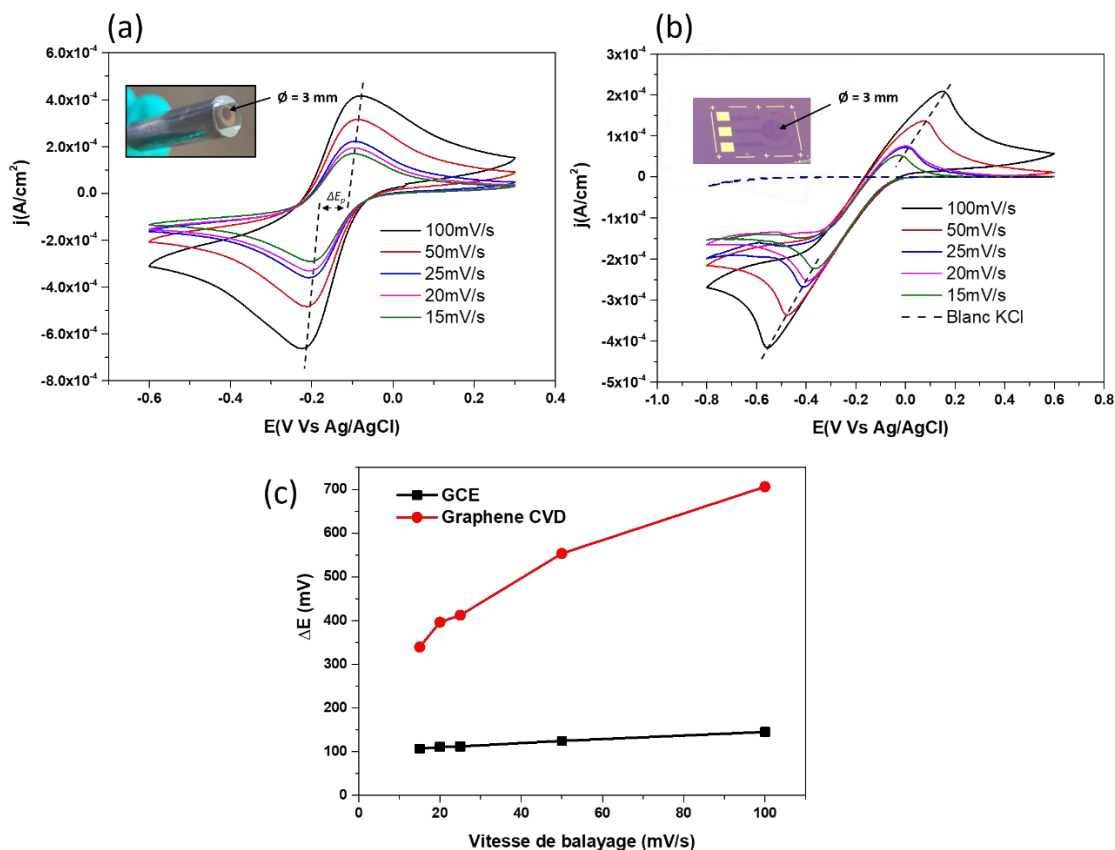


Figure 55 : (a) CV sur GCE et (b) sur électrode de graphène CVD 3 mm de diamètre, en présence de  $Ru(NH_3)_6^{3+/2+}$  pour différentes vitesses de balayage. (c)  $\Delta E_p$  en fonction des vitesses de balayage pour les CV réalisées en a) et b).

L'électrode de graphène ayant montré la possibilité de réaliser des mesures électrochimiques sur un monofeuillet de carbone, deux nouvelles électrodes furent conçues afin d'améliorer la cinétique électrochimique globale du système. Sur ces électrodes, Figure 56a et b, la métallisation d'or a été prolongée le long du canal de graphène, et des électrodes de 1 mm de diamètre ont également été conçues. Les CV en présence de  $Ru(NH_3)_6^{3+/2+}$  sont montrées Figure 56a pour une électrode 3 mm de diamètre et Figure 56b pour une électrode de 1 mm. Des densités de courant plus élevées sont obtenues pour l'électrode de 1 mm de diamètre avec un pic de réduction à 100 mV/s de  $-5.10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup> contre  $-2,35.10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup> pour l'électrode de 3 mm de diamètre. La Figure 56c présente les  $\Delta E_p$  pour les deux types d'électrodes. Une nette différence est observée, l'électrode de 1 mm de diamètre montrant de meilleurs résultats. Toutefois, une amélioration significative est constatée pour l'électrode de 3 mm de diamètre par rapport au résultat de la Figure 55c (à 100 mV/s,  $\Delta E_p = 350$  mV contre 700 mV précédemment). Ces observations nous apportent deux informations importantes ; prolonger la métallisation d'or le long de la piste de graphène pourrait améliorer les  $\Delta E_p$  et les performances semblent meilleures sur l'électrode avec la plus petite surface.

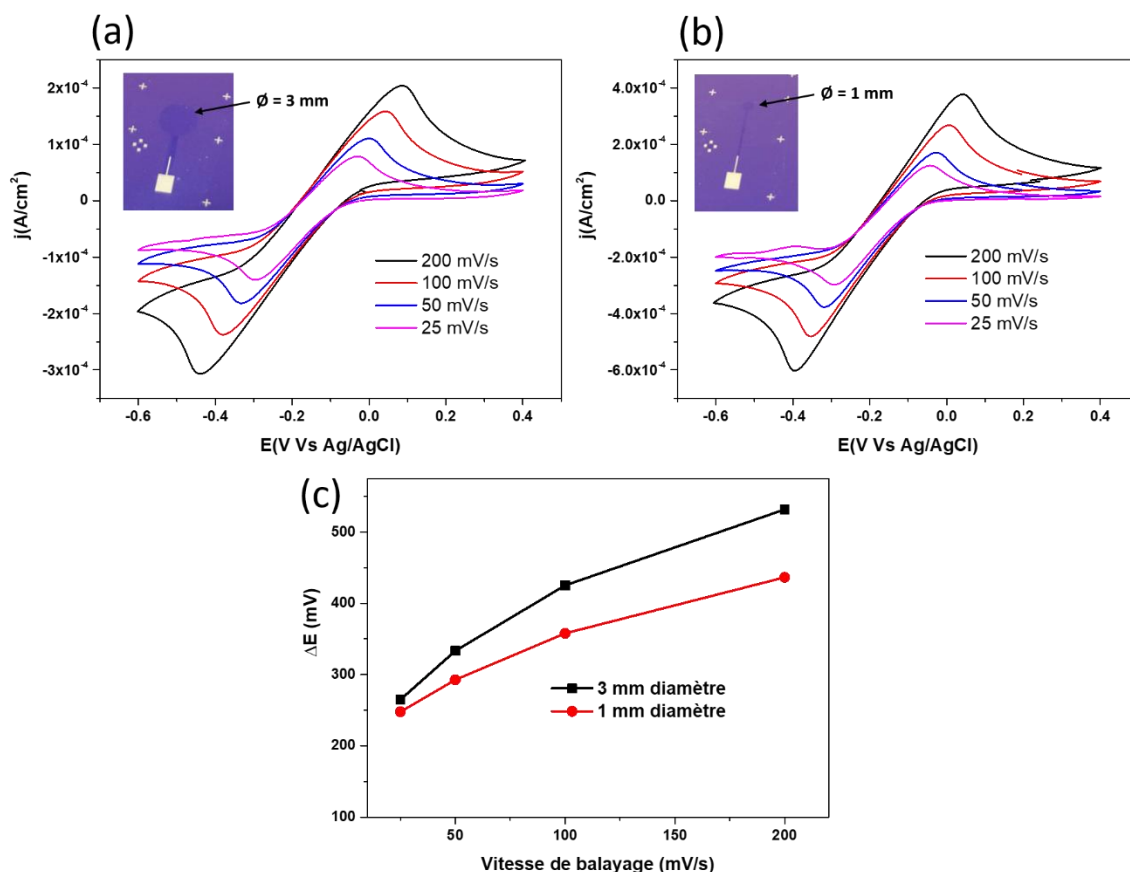


Figure 56 : (a) CV sur électrode de graphène CVD 3 mm de diamètre et (b) 1 mm de diamètre, en présence de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  pour différentes vitesses de balayage. (c)  $\Delta E_p$  en fonction des vitesses de balayage pour les CV réalisées en a) et b).

Afin de vérifier si le prolongement de la métallisation a effectivement un impact sur les performances électrochimiques, des mesures de la sonde  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  sont réalisées sur une électrode de 1 mm de diamètre, avant et après une prolongation de la métallisation le long du canal de graphène. Pour ce faire, la métallisation est prolongée à la laque d'argent comme montré sur la photo de l'encart de la Figure 57a. Les CV en présence de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  réalisées sur la même électrode que celle de la Figure 56b, mais prolongée à la laque d'argent sont montrées Figure 57a. L'étalement des pics d'oxydation et de réduction lorsque la vitesse de balayage augmente est beaucoup moins présent, ce qui se traduit par un  $\Delta E_p$  significativement plus faible. Des mesures de répétabilité sont effectuées afin de vérifier ce phénomène. Les valeurs de  $\Delta E_p$  des CV à différentes vitesses de balayage en présence de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  pour quatre électrodes avant et après le prolongement du canal de graphène à la laque d'argent sont présentées sur la Figure 57b. L'amélioration est notable, donnant une diminution du  $\Delta E_p$  de plus de 100 mV, quelle que soit la vitesse de balayage.

La métallisation n'est jamais immergée en solution, mais pour s'assurer que ce n'est pas l'argent qui réagit, des mesures avec une électrode en argent ont été réalisées (non montrées ici). L'argent se réduit à -0,1 V/réf et s'oxyde à 0,2 V/réf avec un pic se dégageant

très nettement de celui du  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ . Si l'argent participait aux mesures de la Figure 57, une pollution serait directement identifiable.

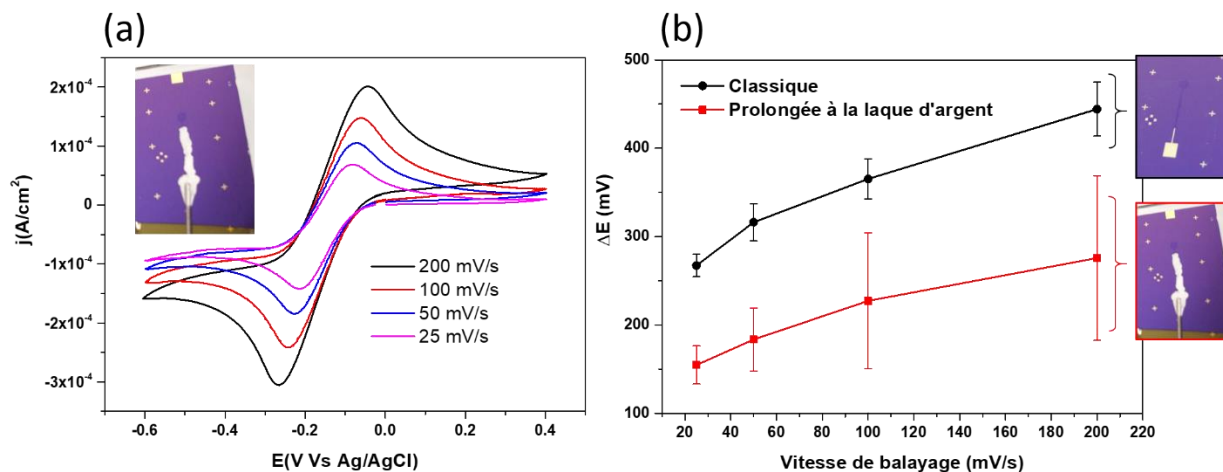


Figure 57 : (a) CV sur électrode de graphène CVD de 1 mm de diamètre dont le canal de graphène a été prolongé à la laque d'argent, en présence de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  pour différentes vitesses de balayage. (b)  $\Delta E_p$  en fonction des vitesses de balayage pour les CV effectuées avec et sans le canal de graphène prolongé.

Les résultats pour lesquels le  $\Delta E_p$  est le plus élevé (« classique » sur la Figure 57b) ne s'accompagnent pas d'une intensité des pics d'oxydation et de réduction du  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  plus faible. L'effet inverse se produit, les pics sont plus intenses. Pourtant, en théorie, dans le cas d'un comportement quasi-réversible, une augmentation du  $\Delta E_p$  s'accompagne d'une diminution d'intensité du signal de la sonde [199], [200], comme représenté sur la Figure 54b. Une hypothèse pouvant expliquer ce résultat contraire à la littérature viendrait du fait que les électrodes de graphène sont en 2D plutôt qu'en 3D comme la plupart des autres électrodes (GCE, électrodes sérigraphiées, etc.) ce qui entraîne un effet de résistance le long du canal de graphène. La Figure 58a montre les mesures de résistance à 2 points effectuées sur une électrode de graphène. Le long du canal de graphène, sur 4600  $\mu\text{m}$  de longueur, une résistance de 47 k $\Omega$  est mesurée. Cette mesure est réalisée en plaçant un point de laque d'argent au bout de la surface de travail de l'électrode et en plaçant une des pointes de mesure sur le pad de métallisation et l'autre à l'extrémité de l'électrode. Maintenant, en prenant la différence en potentiel  $\Delta U$  et la différence en courant  $\Delta I$  entre les pics cathodiques de l'électrode classique et celle prolongée à la laque d'argent, puis en appliquant la loi d'Ohm :  $R = U/I = 0,11/1,87 \cdot 10^{-6}$  on obtient une résistance d'environ 58 k $\Omega$ . L'ordre de grandeur est similaire à celui mesuré à l'ohmmètre et pourrait expliquer les résultats observés. Le  $\Delta E_p$  des électrodes sera donc grandement influencé par une chute ohmique le long du canal de l'électrode.

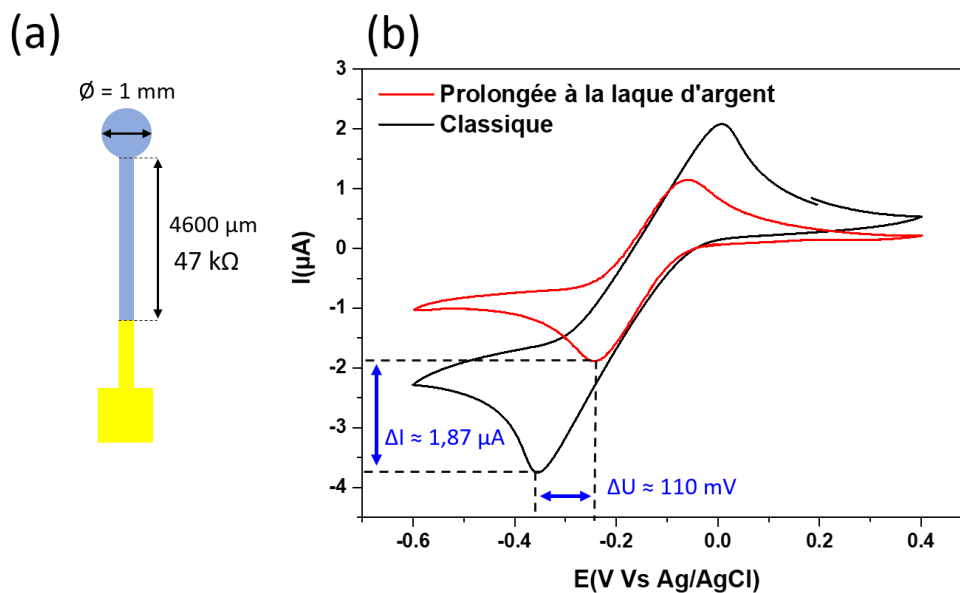


Figure 58 : (a) Schéma de l'électrode tel qu'utilisée pour les mesures de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ , accompagné des mesures de résistance 2 points du graphène (b) CV à  $100 \text{ mV/s}$  extraites de la Figure 56a et Figure 57a montrant la différence de potentiel et d'intensité du pic cathodique entre l'électrode avec et sans prolongement à la laque d'argent.

Un nouveau masque d'électrode a donc été conçu afin de prolonger considérablement la piste de métallisation et élargir le canal de graphène. Le masque utilisé par la suite est celui illustré dans les Figure 43b et c. Des mesures sont réalisées sur ces nouvelles électrodes de 1 et 3 mm de diamètre et les résultats obtenus sont montrés sur les Figure 59a et b. Des vitesses de balayage allant jusqu'à  $500 \text{ mV/s}$  sont maintenant ajoutées afin d'augmenter la gamme de mesures et d'obtenir davantage d'informations. Pour l'électrode de 3 mm de diamètre, le  $\Delta E_p$  à  $100 \text{ mV/s}$  est de  $400 \text{ mV}$ , ne montrant donc aucune amélioration. En revanche, pour l'électrode de 1 mm de diamètre, le  $\Delta E_p$  à  $100 \text{ mV/s}$  est de  $140 \text{ mV}$ , se situant donc dans la gamme des mesures effectuées sur la Figure 57b. Le prolongement de la métallisation d'or semble donc nettement améliorer la réponse électrochimique et a permis aussi une forte amélioration de la répétabilité des résultats, ce qui se traduit par des électrodes aux performances plus reproductibles. Les mesures sont répétées pour 4 électrodes de chaque type et les  $\Delta E_p$  des voltampérogrammes sont tracés sur la Figure 59c en fonction de la vitesse de balayage. Les  $\Delta E_p$  des électrodes de 1 mm de diamètre sont inférieurs à  $200 \text{ mV}$  quelle que soit la vitesse de balayage, et pour les vitesses les plus faibles, le  $\Delta E_p$  est constant et d'environ  $100 \text{ mV}$ . Ces résultats décrivent un comportement d'électrode réversible, signifiant une bonne cinétique de transfert de charge de nos électrodes de 1 mm de diamètre. Pour les électrodes de 3 mm, les résultats ne présentant pas d'amélioration et ne se rapprochant pas de la réversibilité, il est choisi de les abandonner et de ne conserver que les électrodes de 1 mm de diamètre pour la suite de cette thèse.

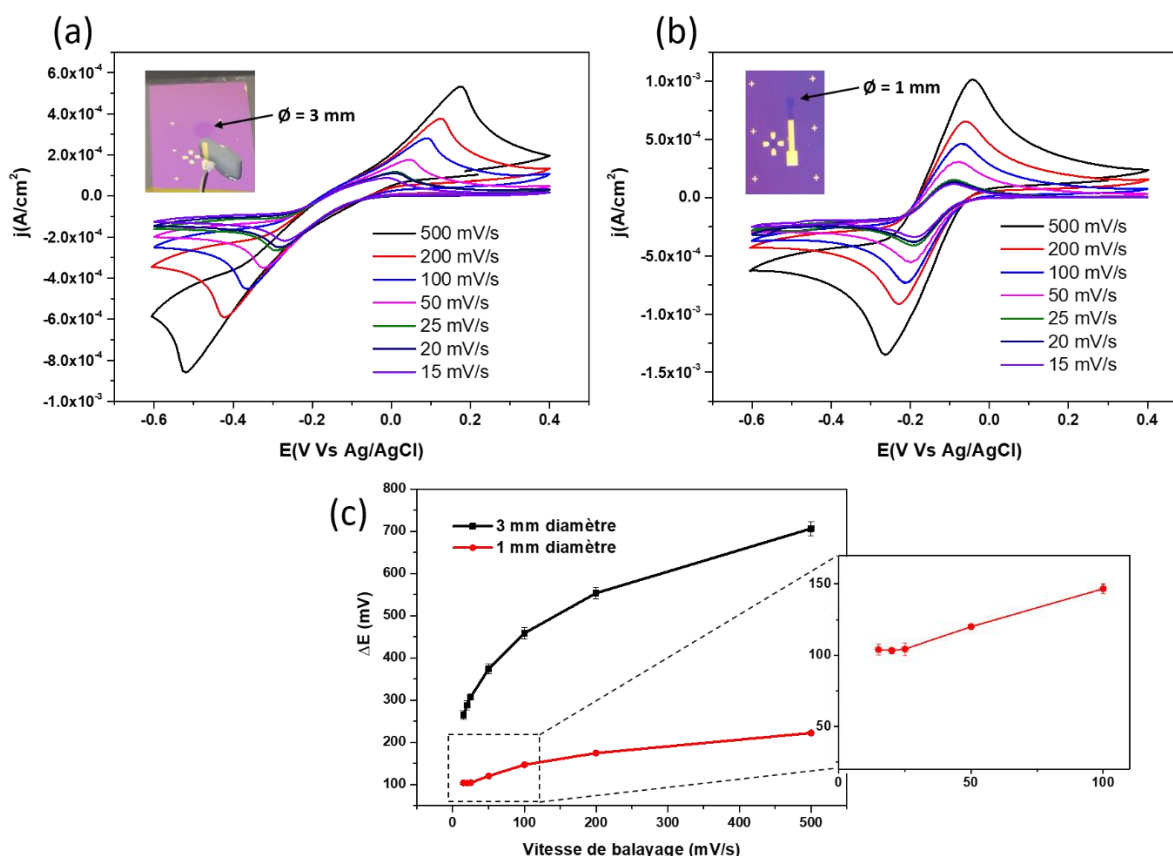


Figure 59 : (a) CV sur une électrode de graphène CVD de 3 mm de diamètre et (b) de 1 mm de diamètre, en présence de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  pour différentes vitesses de balayage. Les électrodes avec le nouveau motif de métallisation sont visibles dans les encarts en haut à gauche des voltampérogrammes. (c)  $\Delta E_p$  pour les différentes vitesses de balayage des deux types d'électrodes.

Le motif des masques de photolithographie étant maintenant fixé, il est appliqué aux échantillons de graphène épitaxié afin d'étudier l'électroactivité de ce type de graphène.

### 5.3. Comparaison graphène CVD et graphène épitaxié

#### 5.3.1. Sondes $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$

La Figure 60 présente les résultats de CV en présence de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  à différentes vitesses de balayage sur des électrodes d'EG de 1 mm de diamètre. Les voltampérogrammes montrent une réponse similaire à celle observée sur la Figure 59b, avec des pics anodique et cathodique quasiment alignés lorsque la vitesse de balayage augmente. Les  $\Delta E_p$  sont tous inférieurs à 200 mV, avec des valeurs entre 100 et 140 mV pour les vitesses inférieures à 100 mV/s, ce qui démontre un comportement réversible sur EG, similaire à celui obtenu sur le graphène CVD. Ce résultat nous permet de valider la possibilité de réaliser des mesures électrochimiques avec des électrodes d'EG et même, d'avoir des performances similaires à celles du graphène CVD.

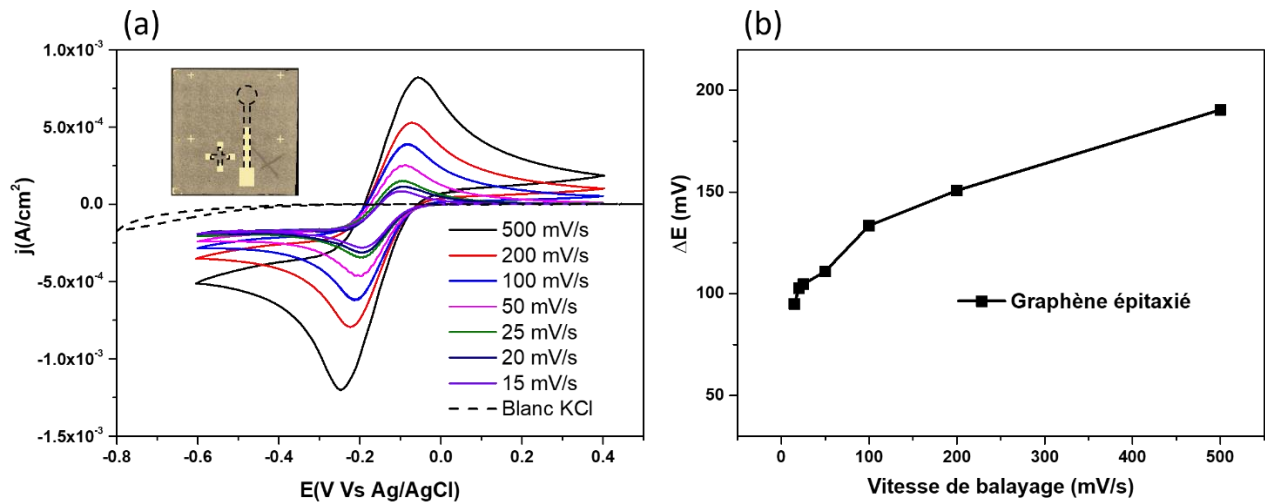


Figure 60 : (a) CV sur électrode d'EG de 1 mm de diamètre, en présence de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  pour différentes vitesses de balayage. (b)  $\Delta E_p$  pour les différentes vitesses de balayage des voltampérogrammes de (a).

La sonde  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  représente un cas idéal pour l'évaluation de la cinétique de transfert de charge, car elle est très peu sensible aux pollutions de surface. Afin de vérifier l'état de surface de nos électrodes, des mesures sont aussi réalisées en présence de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ . Les voltampérogrammes obtenus sur électrode de graphène CVD et EG de 1 mm de diamètre (Figure 61a et b) présentent une réponse électrochimique au  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ , cependant un affaissement des pics est visible en comparaison avec les résultats obtenus avec la sonde  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ . Les  $\Delta E_p$  sont plus faibles pour les mesures faites sur EG avec un peu plus de 50 mV de différence en moyenne (Figure 61c). En conclusion, les électrodes à base des deux types de graphène possèdent une réponse au  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ , signifiant un état de surface correct, mais les voltampérogrammes décrivent tout de même un système quasi-réversible contrairement aux résultats obtenus sur  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ . La cinétique sur EG semble plus rapide que sur le graphène CVD. Cela s'explique par la pollution de surface induite par les étapes de photolithographie en salle blanche, qui, dans le cas du graphène CVD, s'ajoutent à l'étape de transfert en présence de PMMA.

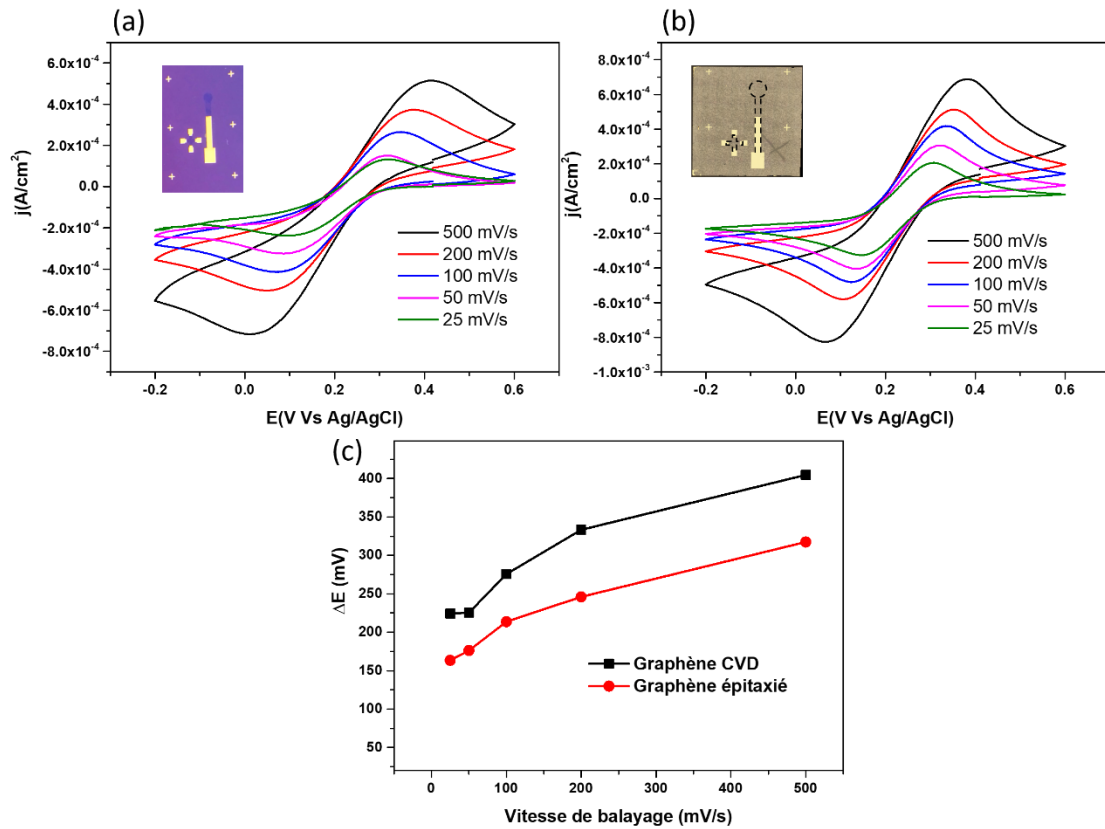


Figure 61 : (a) CV sur électrode de graphène CVD et (b) EG, en présence de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  pour différentes vitesses de balayage. (c)  $\Delta E_p$  pour les différentes vitesses de balayage des deux types d'électrodes.

### 5.3.2. Evaluation de la surface électrochimiquement active

L'étude des sondes redox permet aussi d'avoir d'autres informations sur les électrodes caractérisées, notamment en permettant de connaître la surface électrochimiquement active. L'amplitude des pics anodiques et cathodiques, pour une réaction réversible, est décrite par l'équation de Randles–Ševčík [199] présentée ci-dessous :

$$ip_p^{rev} = \pm 0.4463 n F A C \left( \frac{n F v D}{RT} \right)^{1/2}$$

Avec  $ip_p^{rev}$  qui représente l'intensité des pics anodiques et/ou cathodiques (en A),  $n$  le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction d'oxydation ou de réduction,  $F$  la constante de Faraday (en C.mol<sup>-1</sup>),  $A$  la surface de l'électrode électrochimiquement active (en cm<sup>2</sup>),  $C$  la concentration de la sonde (en mol.cm<sup>-3</sup>),  $v$  la vitesse de balayage (en V.s<sup>-1</sup>),  $D$  le coefficient de diffusion de la sonde (8,4.10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> pour  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ ),  $R$  la constante de gaz parfait (en J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>) et  $T$  la température (en K).

Lors d'une mesure, on suppose  $n, F, C, D, R$  et  $T$  constants, ce qui permet d'obtenir la relation suivante :

$$i_p^{rev} = \pm A \cdot cste \cdot v^{1/2}$$

Avec,

$$cste = 0.4463 n F C (nFD/RT)^{1/2}$$

$i_p^{rev}$  est donc proportionnel à la racine de la vitesse de balayage. La fonction  $i_p^{rev} = f(\sqrt{v})$  doit être linéaire dans le cas de réactions de transfert d'électrons réversibles. Le coefficient directeur de cette droite correspond alors, dans l'équation, aux termes  $A \cdot cste$ . La surface électrochimiquement active de l'électrode est donc calculée de la manière suivante :

$$A = \frac{\text{Coeff directeur}}{cste}$$

Cette méthode est appliquée aux résultats des voltampérogrammes en présence de  $Ru(NH_3)_6^{3+/2+}$  effectués sur le graphène CVD et épitaxié. La Figure 62 montre les intensités des pics cathodiques ( $i_p^{red}$ ) et anodiques ( $i_p^{ox}$ ) en fonction de la racine des vitesses de balayage. Des droites sont obtenues pour les deux types d'électrodes et les intensités des pics se superposent.

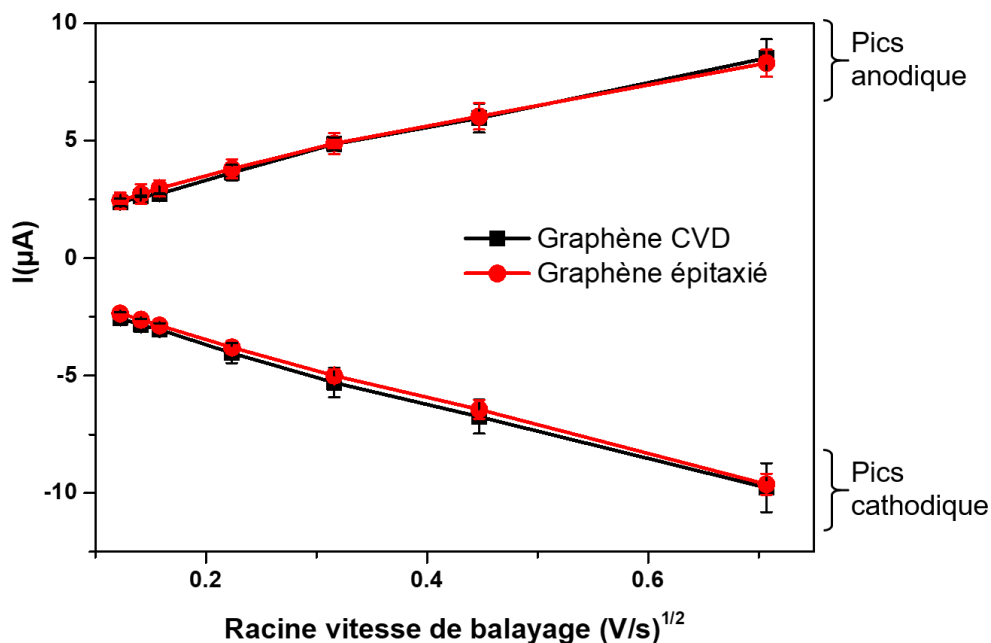


Figure 62 : Intensités des pics cathodique et anodique des voltampérogrammes présence de  $Ru(NH_3)_6^{3+/2+}$  effectués sur graphène CVD et épitaxié en fonction de la racine des vitesses de balayage.

Le Tableau 6 répertorie les coefficients directeurs des droites obtenus à partir des voltampérogrammes ainsi que les surfaces électrochimiquement actives calculées à partir de ces pentes. Le rapport entre la surface électrochimiquement active et la surface réelle de



l'électrode (0,0078 cm<sup>2</sup>) est aussi donné. Les calculs sont effectués à partir des valeurs  $ip_p^{red}$  ou  $ip_p^{ox}$ . Les surfaces électrochimiquement actives varient entre 72 et 85 % des surfaces géométriques réelles. Dans un système réversible idéal, les intensités des pics d'oxydation et de réduction sont supposées être égales ce qui devrait donner des surfaces électrochimiquement actives identiques. Ici, une différence de 10% est observée, confirmant les résultats obtenus jusqu'à présent sur ces électrodes de graphène : une bonne cinétique de transfert de charge, proche de l'idéale. Il est à noter qu'il est tout à fait possible d'obtenir des rapports  $\frac{A}{S} > 1$ . Cela est souvent dû à une surface dont la morphologie n'est pas plane, ce qui augmente sa surface réelle [203]. Dans le cas du graphène, les échantillons étant quasiment plans, cela signifie que la quasi-totalité de la surface est active.

Tableau 6 : Calculs des surfaces électrochimiquement actives pour les deux types de graphène. Calculés à partir des  $ip_p^{red}$  ou  $ip_p^{ox}$ .

	Graphène CVD		Graphène épitaxié	
	Oxydation	Réduction	Oxydation	Réduction
<b>Coefficient directeur</b>	1,14.10 <sup>-5</sup>	1,31.10 <sup>-5</sup>	1,11.10 <sup>-5</sup>	1,27.10 <sup>-5</sup>
<b>Surface active (cm<sup>2</sup>)</b>	0,0058	0,0067	0,0056	0,0065
<b>A/S (%)</b>	74 %	85 %	72 %	82 %

### 5.3.3. Comparaison des différents paramètres étudiés

Les résultats des différentes caractérisations effectuées sur le graphène CVD et épitaxié sont regroupés dans le Tableau 7. Des différences significatives ont été mesurées en termes de résistivité et de densité de porteurs de charge, mais cela ne se transcrit pas de façon marquée sur les performances électrochimiques. Les résultats des mesures de CV avec la sonde Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+/2+</sup> ainsi que les calculs de surfaces électroactives des deux types d'électrodes sont très similaires. La seule différence notable observée entre le graphène CVD et épitaxié lors des mesures électrochimiques est la réponse au Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> qui semble plus lente sur le graphène CVD.

Tableau 7 : Compilation des résultats de caractérisations obtenus sur graphène CVD et épitaxié au cours de cette étude.

	Graphène CVD	Graphène épitaxié
Résistivité ( $\Omega/\text{sq}$ )	$1044 \pm 370$	$3838 \pm 665$
Densité de porteurs de charge ( $\text{cm}^{-2}$ )	$4,52 \cdot 10^{12} \pm 0,6$	$1,16 \cdot 10^{12} \pm 0,1$
Mobilité ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1460 \pm 422$	$1028 \pm 311$
$\Delta_{\text{Ep}}(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+})$ à 100 mV/s (mV)	146	133
$\Delta_{\text{Ep}}(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-})$ à 100 mV/s (mV)	275	213
A/S (calculé à partir des $i_p^{\text{red}}$ )	85 %	82 %

## 6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé des électrodes en graphène CVD et en graphène épitaxié puis les avons caractérisées électriquement et électrochimiquement. L'objectif principal était d'obtenir des électrodes de monofeuillet de carbone, reproductibles, pouvant être utilisées ultérieurement pour la détection de micropolluants dans l'eau.

Le graphène CVD est obtenu par croissance sur un feuillet de cuivre, ce qui nécessite la mise en place d'une méthode de transfert sur un substrat isolant. Deux méthodes ont été expérimentées : le transfert par gravure chimique du cuivre et le transfert électrochimique par bullage. En raison du manque de reproductibilité de la méthode électrochimique, entraînant un grand nombre de pertes d'échantillons, nous avons opté pour le transfert chimique. De cette façon, des échantillons de graphène CVD continus, de  $7 \times 10$  mm, ont pu être transférés de manière reproductible sur des substrats de Si/SiO<sub>2</sub>.

L'objectif du projet MIGRASENS, dans lequel s'inscrit cette thèse, est de développer un réseau d'électrodes de type *lab-on-chip*. Pour cela, la mise en forme du graphène par photolithographie est nécessaire. Cette opération a été effectuée en salle blanche et a permis la métallisation de substrats et la gravure plasma du graphène selon différents motifs. Deux résines de protection du graphène ont été étudiées, la LOR5A et le HMDS. La pollution de surface et la perte d'une grande partie des échantillons avec la LOR5A nous a amené à choisir la résine HMDS. Les différentes étapes en salle blanche décrites dans ce chapitre ont permis

de montrer la possibilité de fabriquer des électrodes de graphène CVD et épitaxié de surface contrôlée, directement utilisables pour des mesures électrochimiques.

Les masques de photolithographie incluant aussi des motifs de croix de Hall, une caractérisation électrique du graphène a pu être effectuée. Les mesures à température ambiante, sans atmosphère contrôlée, ont donné les grandeurs suivantes : pour le graphène CVD, une résistivité de  $1044 \text{ } \Omega/\text{sq} \pm 370$ , une densité de porteurs de charge de  $4,52 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \pm 0,6$  et une mobilité de  $1460 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \pm 422$ . Pour le graphène épitaxié, une résistivité de  $3838 \text{ } \Omega/\text{sq} \pm 665$ , une densité de porteurs de charge de  $1,16 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \pm 0,1$  et une mobilité de  $1028 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \pm 311$ . Ces caractérisations nous ont permis de valider la bonne qualité de notre graphène, qu'il soit CVD ou épitaxié, avec des caractéristiques proches des échantillons de la littérature du même type. De plus, l'utilisation des échantillons de graphène CVD dans une disposition de transistor à effet de champ a permis de montrer le dopage de type p typique des échantillons de graphène transférés par voie chimique sur Si/SiO<sub>2</sub>.

Une étude de l'électroactivité de nos électrodes de graphène a aussi été réalisée via l'observation de la cinétique de transfert de charge des sondes redox  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  et  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ . Les premiers résultats ont montré une grande différence d'électroactivité du graphène CVD par rapport au carbone vitreux, avec un comportement quasi-réversible dans le cas du graphène. Cependant, il a été observé qu'en diminuant la surface du graphène utilisée pour la conduction du courant (surface non en contact avec l'électrolyte), les  $\Delta_{\text{Ep}}$  diminuaient. Ce phénomène a été associé à une trop grande résistance le long du canal de graphène, notamment en raison de sa nature de matériau 2D. En augmentant la part de surface utilisée par la métallisation pour la conduction du courant, les électrodes de 1 mm de diamètre ont révélé un comportement de transfert d'électrons réversible, que ce soit pour le graphène CVD ou l'EG. Le signal des électrodes de graphène CVD de 3 mm n'ayant pas montré suffisamment d'amélioration, leur utilisation a été abandonnée.

Les électrodes d'EG ont montré une cinétique de transfert de charge de la sonde redox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  légèrement plus rapide, signifiant probablement une pollution de surface plus grande pour le graphène CVD, due à la méthode de transfert du graphène sur son substrat isolant. La surface électrochimiquement active des deux types d'électrodes a aussi pu être déterminée, révélant qu'environ 80% de la surface du graphène participe aux réactions électrochimiques.

Dans l'ensemble, au cours de ce chapitre, nous avons pu constater que les électrodes de graphène CVD et épitaxié présentent un comportement électrochimique très similaire et qu'aucune des deux sources de graphène ne semble nettement se démarquer pour une

application de capteur électrochimique. Le graphène CVD présente tout de même l'avantage d'un coût plus faible et d'une accessibilité plus simple pour multiplier le nombre d'échantillons. Le graphène épitaxié, lui, présente une surface moins contaminée. Les deux prochains chapitres vont donc chacun s'intéresser à la croissance de MIP sur chacun de ces deux types de graphène.



# **Chapitre 4 : Étude de la détection électrochimique de l'isoproturon dans l'eau par fonctionnalisation d'électrodes de graphène CVD par électropolymérisation de MIP-PPy**

## 1. Introduction

La réalisation de capteurs électrochimiques à base de polymères à empreintes moléculaires (MIP) pour la détection d'isoproturon a été mise au point sur électrode de carbone vitreux (GCE) au laboratoire ICMN [6], [8]. Même si la synthèse de MIP sur carbone vitreux permet d'atteindre des performances de détections élevées avec une limite de détection (LOD) de 0,5 µg/L et une limite de quantification (LOQ) de 1,9 µg/L, le matériau de l'électrode ne permet pas une application simple de détection *in situ*. En effet, la surface de l'électrode demande un polissage avant chaque utilisation et les propriétés physiques intrinsèques du carbone vitreux ne permettent que très peu de liberté quant à la modification de sa forme due à sa fragilité et sa tendance à se fissurer quand il est sous forme de couches minces.

Ce chapitre se concentre donc sur l'étude de la croissance du MIP sur graphène CVD monocouche et de son application à la détection de l'isoproturon. L'objectif étant de passer du carbone vitreux à un matériau d'électrode plus adapté à une application *in situ* permettant, à terme, la miniaturisation du capteur. L'absence de références bibliographiques sur l'électropolymérisation directe sur graphène CVD monocouche (1LG) a nécessité l'étude de différentes voies de croissance de MIP : chronoampérométrie, voltampérométrie cyclique et chronopotentiométrie sur électrodes de graphène CVD. Afin d'aboutir à un MIP électropolymérisé performant, une étude sur la stabilité du MIP en fonction des conditions de l'électrosynthèse a dû être réalisée. Durant tout ce chapitre, les notations MIP/graphène et MIP/GCE seront utilisées pour désigner respectivement, une croissance de MIP sur un substrat de graphène ou sur un substrat de carbone vitreux.

## 2. Électropolymérisation d'un MIP isoproturon : transposition de la méthode sur électrode de graphène CVD

### 2.1. Conditions classiques d'électropolymérisation du MIP-PPy

L'électropolymérisation de MIP sur électrode de carbone vitreux (GCE) est une technique déjà maîtrisée à l'ICMN dont les différentes étapes de synthèse puis d'utilisation ont préalablement été optimisées. La thèse de Imer Sadriu [121] a permis notamment de proposer deux méthodes de croissance de MIP pour la détection de l'isoproturon : l'électropolymérisation par chronoampérométrie (CA) ou par voltampérométrie cyclique (CV). Dans le premier cas, un potentiel constant est appliqué et l'évolution du courant au cours du temps est observée. Dans le deuxième cas, le courant est enregistré durant un balayage en potentiel sur un ou plusieurs cycles. Pour les deux méthodes, l'objectif est de réaliser une

électropolymérisation par oxydation du monomère pyrrole à la surface de l'électrode, en présence d'un template : le polluant cible. Les différentes molécules sous leurs différentes formes sont rappelées sur la Figure 63. Pendant le processus d'électropolymérisation, les molécules d'isoproturon interagissent avec le monomère et le polymère en croissance et sont emprisonnées dans la matrice polypyrrole. Les interactions entre le pyrrole et l'isoproturon sont principalement de type liaisons hydrogène.

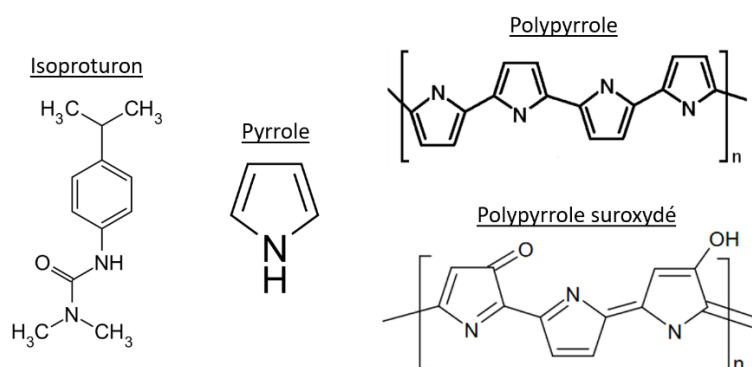


Figure 63 : Structure chimique de l'isoproturon, du pyrrole, du polypyrrole et du polypyrrole suroxydé.

## 2.2. Électropolymérisation par chronoampérométrie (CA)

Les conditions optimisées de la CA permettant d'obtenir un MIP performant pour la détection de l'isoproturon sur électrode GCE consistent à appliquer un potentiel de 1,1 V/réf pendant 600 s dans une solution de 10 mM de pyrrole, 1 mM d'isoproturon, 0,1 M de LiClO<sub>4</sub> dans un mélange eau/éthanol 80%/20% [8]. La Figure 64a montre les chronoampérogrammes, représentés en densité de courant, obtenus pour deux électropolymérisations réalisées dans les mêmes conditions, sur GCE et sur électrode de graphène CVD. Ces chronoampérogrammes sont composés d'une première phase de quelques secondes avec une vitesse initiale très élevée correspondant à l'amorçage de l'oxydation du pyrrole par l'électrode, concomitante à l'amorçage de la croissance du MIP sur la surface, suivie par un plateau avec une densité de courant beaucoup plus faible jusqu'à l'arrêt de l'expérience. L'allure des chronoampérogrammes sur GCE et sur graphène semble similaire, mis à part la densité de courant du plateau dont la valeur sur graphène est presque 10 fois supérieure à celle sur GCE.

Les courbes Figure 64b, représentant l'évolution de l'épaisseur du MIP en fonction du temps d'électropolymérisation, sont calculées à partir de la loi de Faraday, en supposant une efficacité de 100% de la réaction électrochimique (la méthode de calcul de l'épaisseur est détaillée dans le chapitre 2, partie 3.4). Le calcul des épaisseurs révèle une croissance 10 fois plus rapide pour le MIP/graphène. L'augmentation de l'épaisseur sur toute la durée de



l'expérience met en évidence une croissance continue du MIP, avec une cinétique plus rapide en début synthèse. La cinétique au début de la croissance du MIP peut être attribuée au changement de la surface de l'électrode passant d'une réaction à la surface du carbone à une réaction sur la surface du carbone recouvert de PPy. Dans le second cas, il y a une limitation par la diffusion des espèces ou des charges au sein de la couche PPy en croissance. Par ailleurs, à partir d'un potentiel voisin de 1 V/réf, il se produit une suroxydation du PPy qui limite la conductivité du film polymère [110]. Il faut toutefois préciser que la validité de la correspondance entre l'épaisseur du MIP réelle et l'épaisseur estimée à partir de la loi de Faraday sur GCE a été vérifiée par plusieurs études de mesure d'épaisseur par AFM et mesure de masse par microbalance à quartz dans nos études antérieures sur GCE [8], [176].

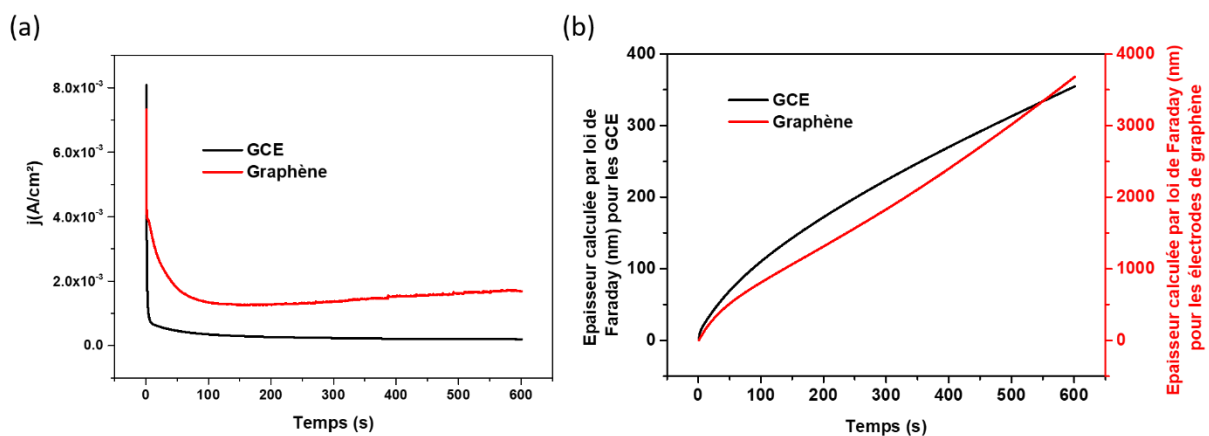


Figure 64 : (a) Electropolymérisation par chronoampérométrie 1,1 V/réf de 10 mM de pyrrole sur GCE (noir) et sur graphène (rouge) en présence d'isoproturon à 1 mM dans une solution de LiClO<sub>4</sub> 0,1 M avec 80%/20% eau/éthanol pendant 600 s. (b) Épaisseur du film de MIP calculée par la loi de Faraday en fonction du temps d'électropolymérisation à partir de la courbe de charge tirée de (a).

La Figure 65 présente le MIP obtenu sur graphène par chronoampérométrie à 1,1 V/réf. Sur la photo réalisée au microscope optique de la Figure 65a, il est possible de voir une partie du MIP/graphène sur son substrat de SiO<sub>2</sub> (en bleu sur la photo). Les différents trous visibles en bleu étaient déjà présents avant l'électropolymérisation et ne sont donc pas dus à la croissance du polypyrrole. Le MIP présente des zones de couleurs différentes allant du vert au noir. Les zones les plus noires ont été mesurées à l'AFM et présentent des bourrelets micrométriques dont la mesure de l'un d'entre eux est visible sur la Figure 65b. La mesure de l'épaisseur globale du MIP est faite par AFM sur les zones à l'interface entre le MIP et le substrat comme montrée sur les Figure 65c et d. La hauteur moyenne obtenue est de 120 nm. Dans le cas du MIP/graphène, l'épaisseur mesurée par AFM est donc près de 20 fois inférieure à celle calculée par électrochimie, mettant en évidence un rendement de la réaction bien plus faible que pour les MIP/GCE. La différence de densité de courant mesurée lors de la croissance du MIP/graphène par rapport à celle observée pour le MIP/GCE peut provenir d'une

importante perte de charge se produisant à l'électrode de graphène due à la résistivité bien plus importante de l'électrode en graphène par rapport à une GCE, comme cela a pu être vu au cours du chapitre 3.

Classiquement, l'étape électrochimique suivant l'électropolymérisation est l'extraction de la molécule template, donc ici l'isoproturon. Cependant, celle-ci n'a pu être lancée car lors de l'immersion en solution de l'électrode, le MIP s'est décroché du substrat, comme le montre la Figure 65e. Nous pouvons observer sur cette image optique que le MIP/graphène s'est décroché du substrat de  $\text{SiO}_2$  et s'est retourné sur lui-même, confirmé par l'absence des bandes du carbone (G et 2D) observée sur les spectres Raman (non-montrés) de la zone sur laquelle le graphène aurait dû être présent.

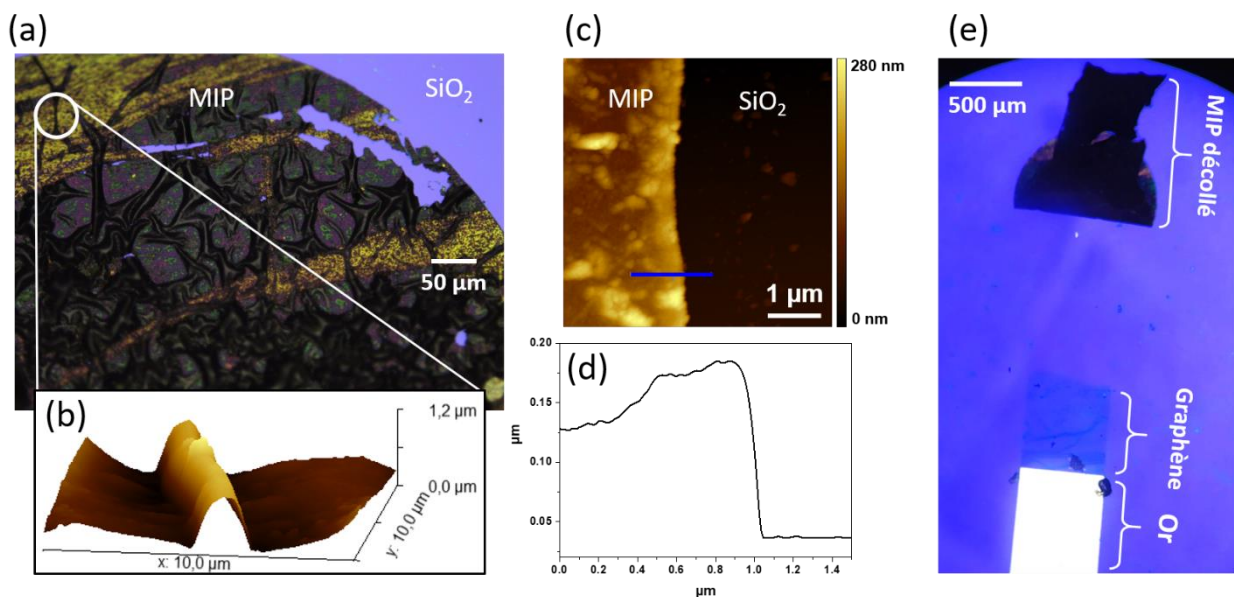


Figure 65 : (a) Image microscope optique du MIP/graphène après électropolymérisation par CA 1,1 V/réf et (b) mesure AFM-tapping d'un bourrelet correspondant à la zone du cercle blanc. (c) Mesure AFM-tapping à l'interface entre le MIP et le substrat de  $\text{SiO}_2$  et (d) la coupe de mesure d'épaisseur correspondant à la ligne bleue. (e) Image optique du MIP/graphène décollé et retourné après son immersion dans la solution d'extraction.

La première hypothèse concernant le décollément du MIP serait une cinétique de la réaction initiale d'électro-oxydation du pyrrole à la surface du graphène trop rapide lors de l'application d'un potentiel de 1,1 V/réf. Afin de pallier cet effet, une étude de l'électropolymérisation du MIP/graphène CVD par CV a été réalisée et est présentée dans le paragraphe suivant.

### 2.3. Électropolymérisation par voltamétrie cyclique (CV)

La CV permet d'amorcer une électropolymérisation plus lente par un balayage en potentiel commençant à 0 V/réf et finissant à un potentiel permettant l'électropolymérisation du pyrrole. Les voltampérogrammes obtenus lors de la croissance des MIP par CV sur GCE sont présentés sur la Figure 66a pour des potentiels anodiques allant jusqu'à 0,9 V/réf et 1,4 V/réf. Nous pouvons observer à partir de 0,7 V/réf le début de l'oxydation du monomère de pyrrole conduisant à la formation du polypyrrole (PPy). Dans le cas du voltampérogramme allant jusqu'à 1,4 V/réf, deux pics de courant sont observés. Un pic à 0,88 V/réf correspondant au maximum d'oxydation du pyrrole est suivi par un pic dont le maximum est atteint à 1,08-V/réf. Ce second pic est attribué dans la littérature à deux phénomènes : la suroxydation du PPy (1 V/réf en milieu aqueux selon [110]) et l'oxydation de l'isoproturon autour de 1,1 V/réf [121],[204]. Pour les deux conditions de croissance du MIP, l'épaisseur électrochimique obtenue est légèrement inférieure à 300 nm. Dans le cas d'une croissance à 0,9 V/réf, l'épaisseur totale d'un cycle augmente à chaque cycle. A l'inverse, les voltampérogrammes obtenus pour la CV à 1,4 V/réf font apparaître une diminution puis une disparition du pic au fil des cycles qui peuvent être attribuées à une diminution de la conductivité du PPy lorsque celui-ci est suroxydé [205]. L'application d'un potentiel plus élevé n'entraîne donc pas forcément une épaisseur de MIP plus importante, comme l'avait constaté I. Sadriu [121].

La Figure 66b présente le voltampérogramme obtenu lors de l'électropolymérisation du MIP par CV à 1,4 V/réf sur graphène CVD. Pour le premier cycle, on observe le pic d'oxydation du pyrrole à partir de 0,8 V/réf suivi par la suroxydation du PPy mais dès le retour du premier cycle, le voltampérogramme n'est pas exploitable car une disparition du signal au second cycle est constatée dès 0,7 V/réf. L'observation au microscope optique du MIP/graphène révèle une croissance sur l'ensemble de la surface ainsi qu'un polymère de couleur noire (encart de la Figure 66b). L'électrode ne peut être utilisée car aucun signal n'est observé lors de l'étape d'extraction, probablement dû à une déconnexion du graphène avec le substrat. L'électropolymérisation par CV jusqu'à un potentiel anodique de 1,4 V/réf n'est donc pas concluante.

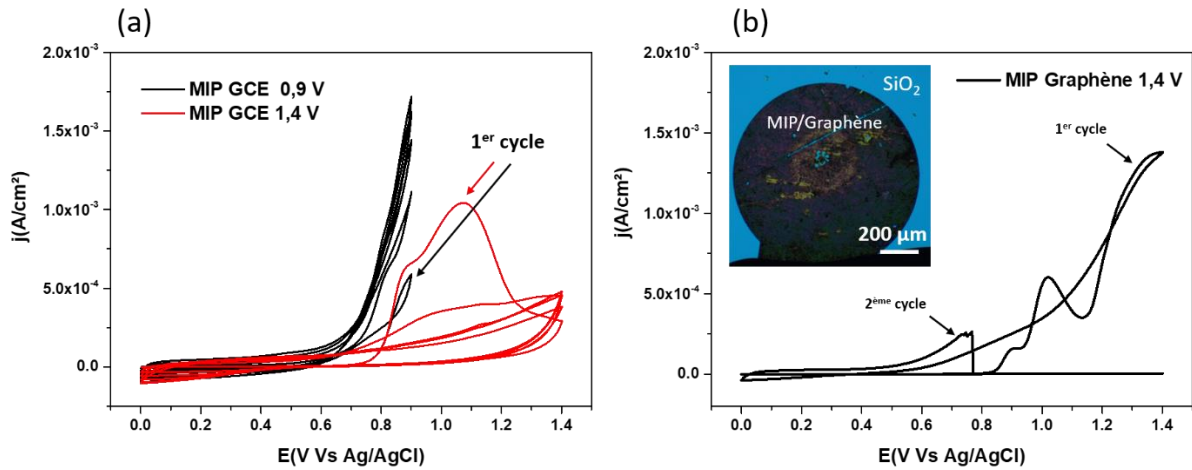


Figure 66 : (a) Electropolymérisation par CV de 10 mM de pyrrole sur GCE en présence d'isoproturon à 1 mM dans une solution de  $\text{LiClO}_4$  0,1 M avec 80%/20% eau/éthanol à 10 mV/s. En noir, de 0 à 0,9 V/réf et en rouge, de 0 à 1,4 V/réf durant 5 cycles. (b) Voltampérométrie de l'électropolymérisation par CV à 1,4 V/réf d'une électrode de graphène CVD - Encart : image au microscope optique de ce MIP/graphène après électropolymérisation.

Pour diminuer les risques de déconnexion de l'électrode lors de l'électropolymérisation du MIP, pour les expériences suivantes, le potentiel maximal est réduit à 0,9 V/réf et le nombre de cycles effectués passe de 5 à 3 cycles sur graphène.

Les résultats sont présentés sur la Figure 67. Les voltampérométries visibles sur la Figure 67a sont proches de ceux de la Figure 66a observés sur GCE, avec un premier cycle plus faible que les suivants. Comme sur GCE, l'électro-oxydation du pyrrole est amorcée vers 0,8 V/réf et le maximum de cette oxydation ne semble pas être atteint. La densité de courant pour le premier cycle est deux fois plus importante que sur GCE. Au microscope optique, le MIP présente une surface verte et homogène avec seulement les prémices d'apparition de bourrelets visibles en plus sombre (agrandissement de l'encart).

L'électrode fonctionnant à cette étape, l'extraction de l'isoproturon est effectuée par CV jusqu'à 1,5 V/réf durant 25 cycles à 100 mV/s dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M 30%/70% eau/éthanol, selon les conditions optimales obtenues par I. Sadriu. Sur le voltampérométrie de la Figure 67b, nous pouvons voir sur le premier cycle un pic à 1,02 V/réf suivi d'un signal de la densité de courant bruité. Le pic du premier cycle est attribué à la suroxydation du polypyrrole n'ayant pas pu avoir lieu lors de l'électropolymérisation puisque celle-ci n'allait que jusqu'à 0,9 V/réf. Le pic de l'oxydation de l'isoproturon présent dans le MIP, se superpose probablement à celui de la suroxydation du pyrrole. Les cycles suivants ont une densité de courant fortement réduite, inférieure à  $1 \cdot 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>, ainsi qu'un comportement résistif, souvent signe d'une difficulté de circulation du courant le long de l'électrode.

L'image réalisée au microscope optique des Figure 67a et Figure 67b montrent la même zone du MIP/graphène après l'électropolymérisation et après l'extraction. On constate une zone du MIP clairement décollée après extraction, laissant apparaître le substrat de SiO<sub>2</sub> (en bleu) ainsi que la présence de bourrelets noirs sur l'ensemble de la surface de l'électrode. L'apparition du bruit, la forte diminution des courants observés et le profil résistif des cycles ainsi que les observations au microscope optique indiquent que l'électrode après extraction est déconnectée en partie du substrat.

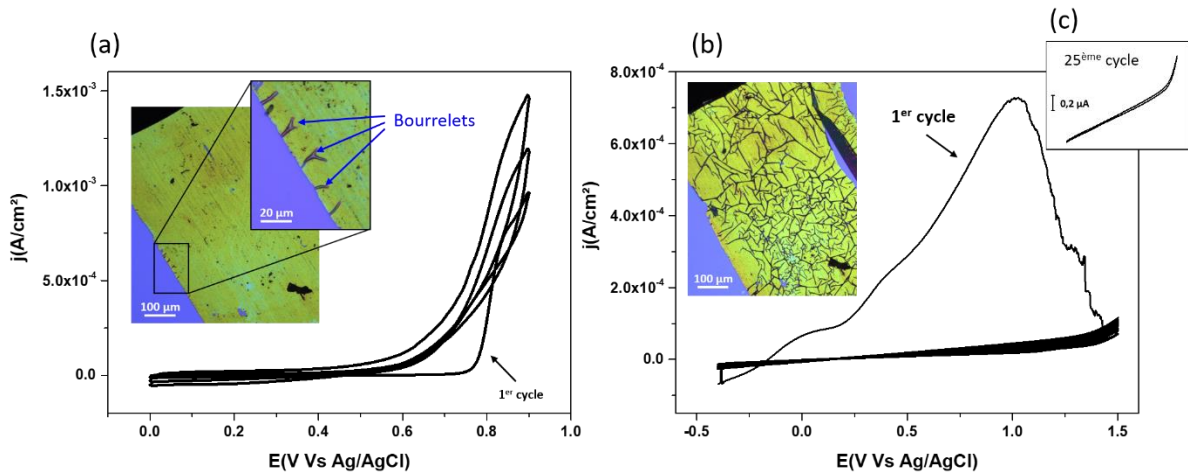


Figure 67 : Croissance de MIP par CV sur graphène CVD. (a) Voltampérométrie de l'électropolymérisation, 3 cycles de 0 à 0,9 V/réf à 10 mV/s - Encart : image au microscope optique du MIP/graphène après électropolymérisation. (b) Voltampérométrie de l'extraction, 25 cycles de 0 à 1,5 V/réf à 100 mV/s dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M 30%/70% eau/éthanol - Encart : image optique après extraction. (c) Zoom sur le 25<sup>ème</sup> cycle de (b).

Cette dernière expérience donne plusieurs informations. Premièrement, il est possible de faire croître un MIP homogène sur graphène CVD, mais, les paramètres de croissance doivent être adaptés au changement de matériau de l'électrode de travail. Deuxièmement, nous remarquons que les bourrelets et les décolllements du MIP/graphène semblent corrélés à la sévérité des conditions électrochimiques et expérimentales. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette dégradation du MIP :

- La présence plus importante d'éthanol lors de l'extraction : 80%/20% eau/éthanol pour l'électropolymérisation et 30%/70% eau/éthanol pour l'extraction.
- Le nombre de cycles effectués pourrait entraîner une dégradation du MIP [206].
- Le potentiel anodique appliqué pourrait être trop élevé.

Dans la littérature, il est souvent mentionné que certaines conditions d'électropolymérisation et ensuite d'utilisation de l'électrode fonctionnalisée peuvent entraîner une altération du polypyrrole [207]. En général ces articles se concentrent principalement sur la suroxydation du PPy [138], [206] et ses conséquences sur la perte de signal de détection

dans le cas des MIP [140]. Toutefois, certains résultats mettent en évidence des dégradations et des formes de croissances similaires aux nôtres [208], [209]. Les résultats des travaux de Batina *et al.* semblent, en partie, conduire à des phénomènes similaires à ceux observés sur nos échantillons [210], [211]. En effet, un changement de couleur du PPy au microscope optique est observé lorsque le PPy est exposé à des potentiels plus anodiques. Plus le film est exposé longtemps et plus il devient foncé. Batina *et al.* attribuent les défauts observés sur les MIP à des gonflements apparaissant durant l'électropolymérisation à un potentiel d'oxydation de 0,9 V/réf dans une solution de KCl 0,1 M. Plus l'électropolymérisation est longue et plus les gonflements sont importants. Ils sont attribués à la formation de bulles de chlore Cl<sub>2</sub> consécutives à l'oxydation des chlorures de l'électrolyte au sein de la matrice polymérique. Dans notre cas, la solution ne présentant pas d'ions chlorures, nous pouvons émettre l'hypothèse d'un début d'électro-oxydation de l'eau et donc de la formation de bulles de dioxygène.

Les études préalables sur GCE faites au laboratoire avaient certes permis de constater une perte de performances sur le signal de détection de l'isoproturon pour les capteurs MIP/GCE obtenus aux potentiels les plus anodiques (au-delà de 1,1 V/réf), mais ce fait avait été attribué à la suroxydation du film PPy pendant la formation du MIP. Aucune observation optique n'avait été faite mais aucun changement n'était observé sur les images AFM, le MIP/GCE conservait son intégrité et restait adhérent à l'électrode. Dans le cas du graphène, l'adhérence du MIP/graphène au substrat est un point critique de l'optimisation puisque, à ce stade de l'étude, aucune électrode de graphène fonctionnalisée n'a permis la détection d'isoproturon, en raison d'une impossibilité d'obtenir une électrode stable. La production du nombre d'électrodes de graphène CVD étant très lente et donc limitée durant cette thèse, une étude portant sur l'influence des paramètres électrochimiques sur la stabilité des MIP a été réalisée sur GCE.

### 3. Étude de la stabilité du MIP

Pour étudier la stabilité du MIP sur carbone vitreux les paramètres sélectionnés sont le potentiel, le nombre de cycles et le choix du solvant. Les compositions des solutions d'électropolymérisation et d'extraction, quant à elles, restent les mêmes durant toute l'étude : la solution d'électropolymérisation est constituée de 10 mM de pyrrole, 1 mM d'isoproturon, 0,1 M de LiClO<sub>4</sub> dans un solvant 80%/20% eau/éthanol ; la solution d'extraction est composée de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M dans un mélange 30%/70% eau/éthanol.

### 3.1. Influence du solvant

Les effets de la proportion du solvant (éthanol/eau) dans la solution d'électropolymérisation, d'extraction et d'incubation ont été optimisés sur GCE dans des travaux antérieurs effectués au sein du laboratoire [8]. Ici, il ne s'agit pas d'étudier l'effet de ce ratio sur les étapes électrochimiques mais simplement de vérifier qu'une simple immersion, sous agitation, dans de l'eau ou de l'éthanol ne dégrade pas la stabilité du MIP. Dans ce contexte, nous parlons d'une dégradation se traduisant par une modification optique de la surface, non pas d'une dégradation sur les performances de détection.

Des GCE fonctionnalisées par MIP PPy ont été immergées dans une solution 100% éthanol ou 100% eau, sous agitation, durant 90 minutes. La comparaison optique avant et après immersion est montrée Figure 68. Chacune des images présente une surface de MIP homogène (zone rose). Les taches observables sur les Figure 68b et d sont des résidus issus de l'évaporation de la solution de rinçage des électrodes. Aucune dégradation physique ressemblant à celles observées sur MIP/graphène n'apparaît après 90 minutes sous agitation. L'éthanol seul n'est donc pas la cause de la dégradation du MIP.

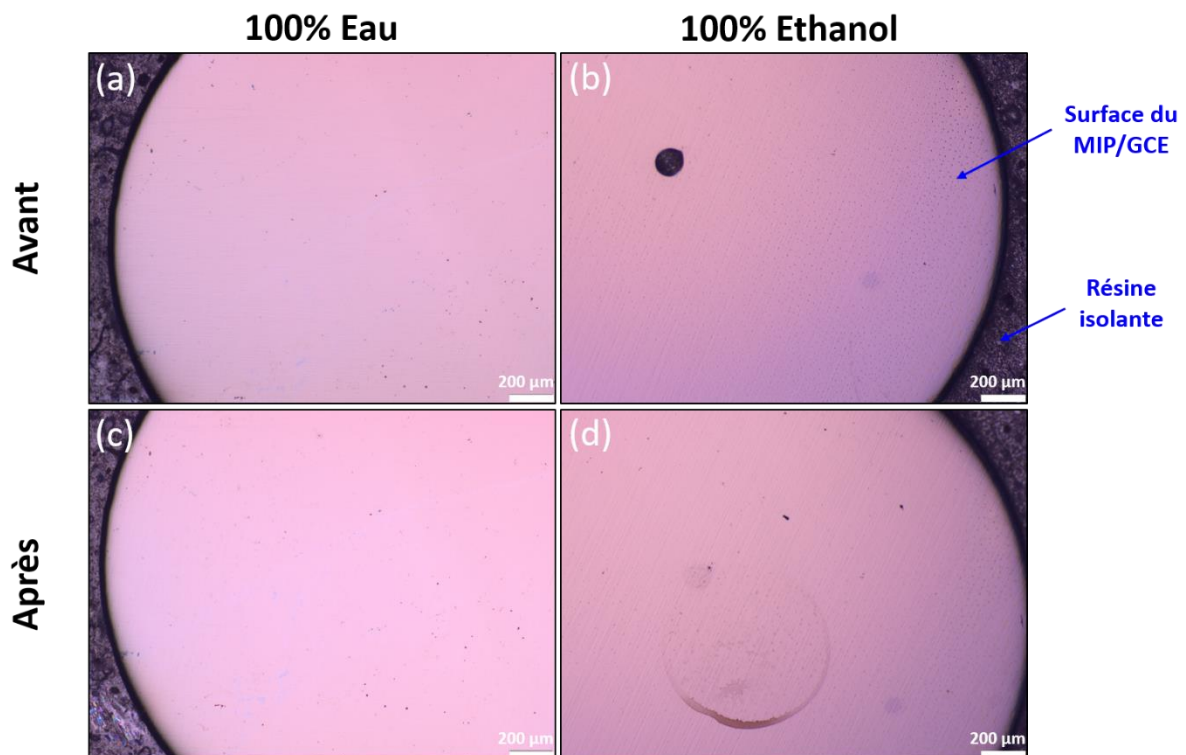


Figure 68 : Stabilité du MIP dans une solution 100% Eau (a,c) ou 100% Ethanol (b,d) pendant 90 minutes sous agitation. Image optique du MIP/GCE avant (a,b) et après (c,d) les 90 minutes. MIP/GCE électropolymérisé par CV, 5 cycles de 0 à 0,9 V/réf à 10 mV/s.

### 3.2. Influence du cyclage électrochimique

L'étape d'extraction est cruciale pour obtenir une bonne performance de détection du MIP. Elle permet de former les cavités sélectives du polluant cible en éliminant ce polluant de la matrice du polymère. Deux phénomènes sont en jeu : l'oxydation de l'isoproturon au-delà de 1,1 V et l'introduction de groupes oxygénés [103]. Le potentiel de suroxydation et le temps sont deux paramètres importants dans le processus de suroxydation. Un potentiel trop élevé ou un temps d'oxydation trop long peuvent causer des dommages structurels aux cavités [206]. D'autre part, un potentiel et un temps de suroxydation trop faibles ne créeront pas suffisamment de cavités. Les expériences précédentes sur électrode de graphène CVD conduisent aussi à nous interroger sur la stabilité du MIP lors d'une suroxydation trop longue.

Dans un premier temps, la dégradation du MIP est observée lors d'une CV de 100 cycles dans la solution d'extraction. La Figure 69a montre le MIP/GCE avant l'étape d'extraction, la surface est homogène et ne présente que des traces d'évaporation de la solution de rinçage. Après 100 cycles d'extraction, sur la Figure 69b, des bourrelets sont observables sur l'ensemble de la surface de l'électrode. La stabilité du MIP semble donc liée aux conditions électrochimiques appliquées.

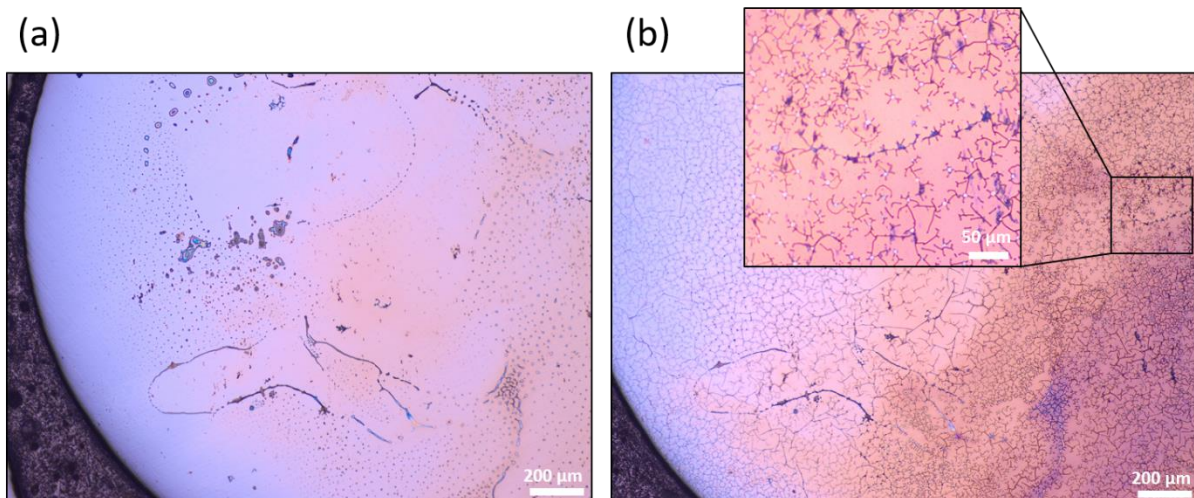


Figure 69 : Stabilité du MIP après 100 cycles d'extraction. Image optique du MIP/GCE avant (a) et après (b) CV 100 cycles d'extraction de 0 à 1,5 V/réf à 100 mV/s. MIP/GCE électropolymérisé par CV, 5 cycles de 0 à 0,9 V/réf à 10 mV/s.



### 3.3. Influence du potentiel appliqué

Afin de savoir si ce changement vient du nombre de cycles effectués ou du potentiel maximal appliqué, des électropolymérisations à différents potentiels sont effectuées suivies d'une observation au microscope optique.

Les voltampérogrammes des différentes électropolymérisations sont montrés Figure 70. Pour plus de lisibilité, seule la première moitié du premier cycle de chaque CV est affichée. Les deux pics habituels sont observés, le pic d'oxydation du pyrrole à 0,88 V/réf puis la suroxydation du PPy juxtaposée à l'oxydation de l'isoproturon à 1,07 V/réf. L'épaisseur des films, calculée à partir de la loi de Faraday est montrée Figure 70b. L'épaisseur du MIP augmente avec le potentiel appliqué jusqu'à 1,1 V/réf puis, plus le potentiel est élevé et moins le MIP est épais. Ce sont des résultats en adéquation avec les études préalablement effectuées au laboratoire sur carbone vitreux [121]. Ils s'expliquent par la perte de conductivité des MIP les plus suroxydés qui inhibe la réaction d'électropolymérisation.

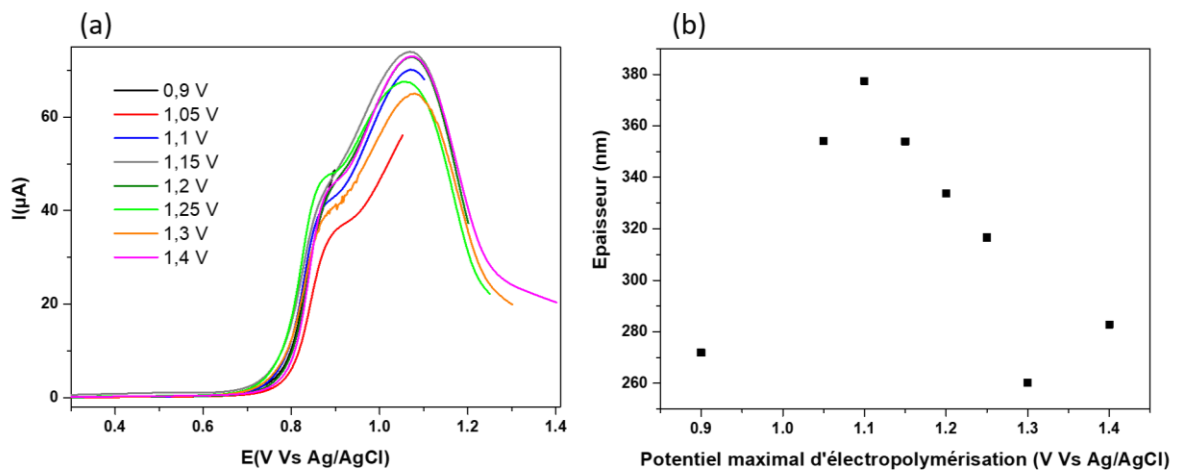


Figure 70 : Electropolymérisation à différents potentiels. (a) Voltampérogrammes de la première moitié du 1<sup>er</sup> cycle des CV d'électropolymérisation 5 cycles, à 10 mV/s pour différents potentiels allant de 0,9 V/réf à 1,4 V/réf. (b) Epaisseurs du film de MIP calculée par la loi de Faraday en fonction du potentiel d'électropolymérisation appliqué.

Ces résultats sont accompagnés d'images au microscope optique réalisées après électropolymérisation et visibles sur la Figure 71. Pour les potentiels en dessous de 1,1 V/réf, aucune dégradation n'est observée sur le MIP. À partir de 1,15 V/réf des premiers bourrelets apparaissent, mais la majorité de la surface est homogène. Pour 1,2 V/réf, une grande partie de la surface a subi des dégradations. Au-delà, l'ensemble de la surface est recouvert. Les mesures AFM (non-montrées) révèlent des hauteurs d'environ 1,5  $\mu\text{m}$  pour ces motifs visibles au microscope optique. Une partie des bourrelets a une forme circulaire, qui est appelé « nanostructure en forme de donuts » dans la littérature [210], [212]. Comme montré sur la

Figure 70b, l'épaisseur des MIP n'augmente pas avec l'augmentation du potentiel appliqué ; ces bourrelets ne s'expliquent donc pas par des croissances localisées supplémentaires du MIP. Le pic de suroxydation du PPy est atteint à 1,07 V/réf (cf. Figure 70a) pourtant on n'observe pas de dégradation du MIP au microscope optique au potentiel de 1,1V. Ce ne serait donc pas seulement la suroxydation qui créerait une dégradation du MIP, sinon les bourrelets auraient dû apparaître dès un dépassement de 1,07 V/réf.

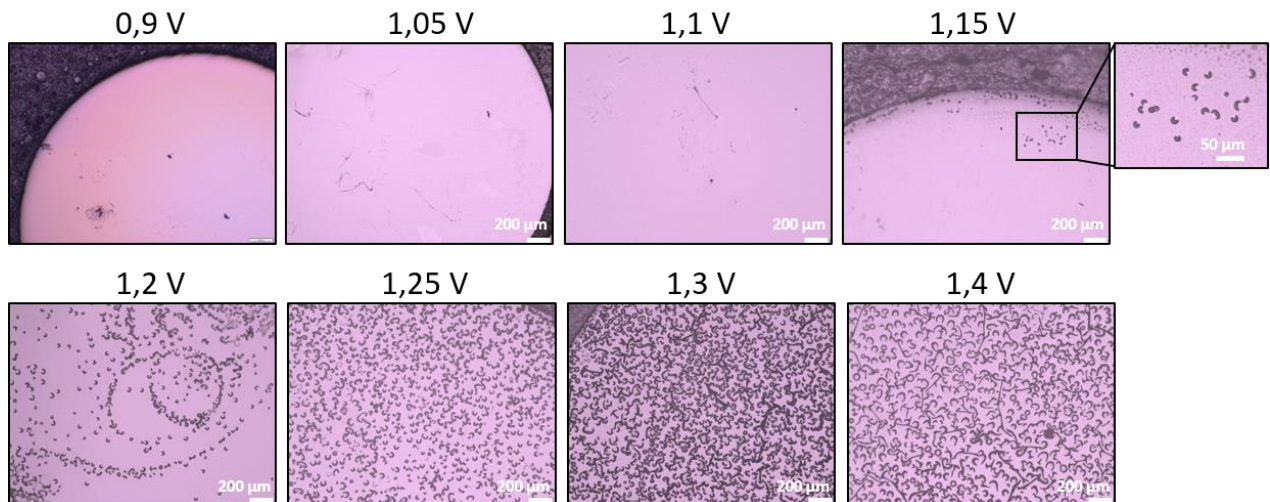


Figure 71 : Images au microscope optique de la surface des MIP/GCE obtenus par électropolymérisation par CV à des potentiels anodiques différents indiqués sur chaque image.

Différentes conditions de l'étape d'extraction ont ensuite été appliquées aux MIP/GCE pour lesquels aucune dégradation visible n'apparaissait après l'étape d'électropolymérisation. Les images optiques de la Figure 72 montrent le résultat de l'état de la surface après un cyclage jusqu'à 1,3 V/réf ou 1,5 V/réf.

Sur la Figure 72b, pour une extraction à 1,5 V/réf, le MIP se dégrade sur une grande partie de la surface. Cela n'est pas observé pour les extractions à 1,3 V/réf de la Figure 72a. Cela nous permet de confirmer que la stabilité du MIP est liée aux bornes de potentiels anodiques qui vont être appliquées à l'électrode au cours des différentes étapes d'électropolymérisation, d'extraction et de détection.

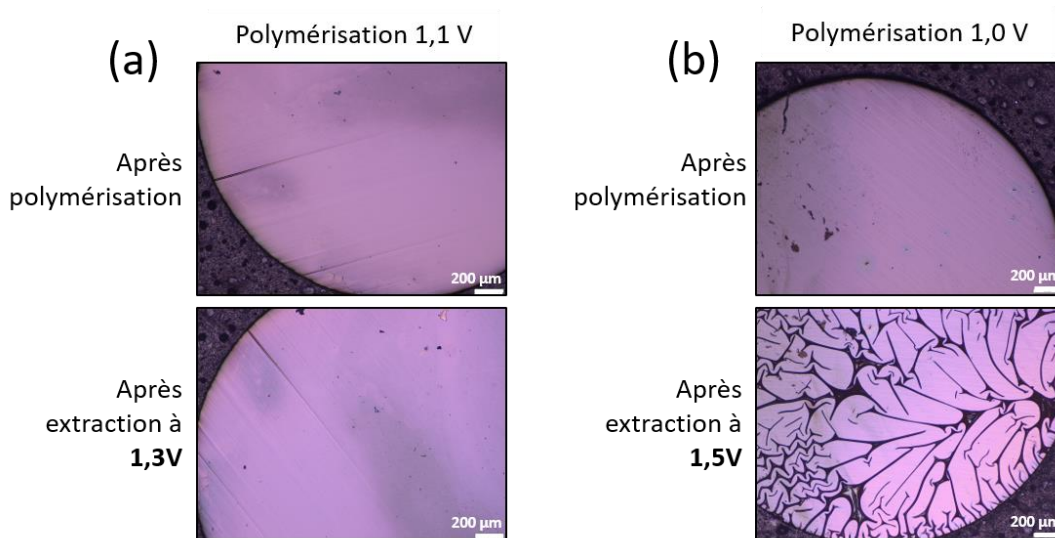
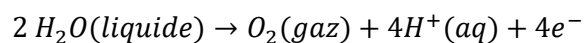


Figure 72 : Images au microscope optique du MIP/GCE avant et après 50 cycles d'extraction, à 100 mV/s, jusqu'à 1,3 V/réf (a) ou 1,5 V/réf (b). Le potentiel auquel a été électropolymérisé le MIP est noté en haut de chaque colonne. MIP/GCE électropolymérisé par CV, 5 cycles à 10 mV/s.

### 3.4. Discussions sur la stabilité du MIP

Dans la littérature, les problèmes de stabilité des MIP sont rarement abordés. Concernant le polymère PPy, il est parfois mentionné une diminution de l'adhérence du PPy sur le substrat lorsque des potentiels élevés sont appliqués aux bornes de l'électrode. L'hypothèse avancée est le début de l'oxydation du solvant générant un dégagement gazeux lorsque les potentiels imposés se rapprochent de la fin du domaine d'électroactivité anodique, notamment dans les solvants aqueux [140]. Cette hypothèse peut expliquer la présence des bourrelets qui apparaissent uniquement pour les potentiels très anodiques (>1,15 V/réf). Ces bourrelets seraient des gonflements du MIP consécutifs à la production de dioxygène gazeux généré par la réaction d'oxydation de l'eau à l'interface électrode/MIP. Dans une solution aqueuse d'acide sulfurique telle qu'utilisée dans notre cas, la réaction d'oxydation de l'eau est la suivante :



Cette production de dioxygène gazeux peut soulever localement le MIP et ainsi le décoller de la surface. Afin d'évaluer le potentiel auquel commence l'oxydation du solvant, des domaines d'électroactivité ont été réalisés dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30%/70% eau/éthanol sur graphène et sur GCE présentés sur la Figure 73.

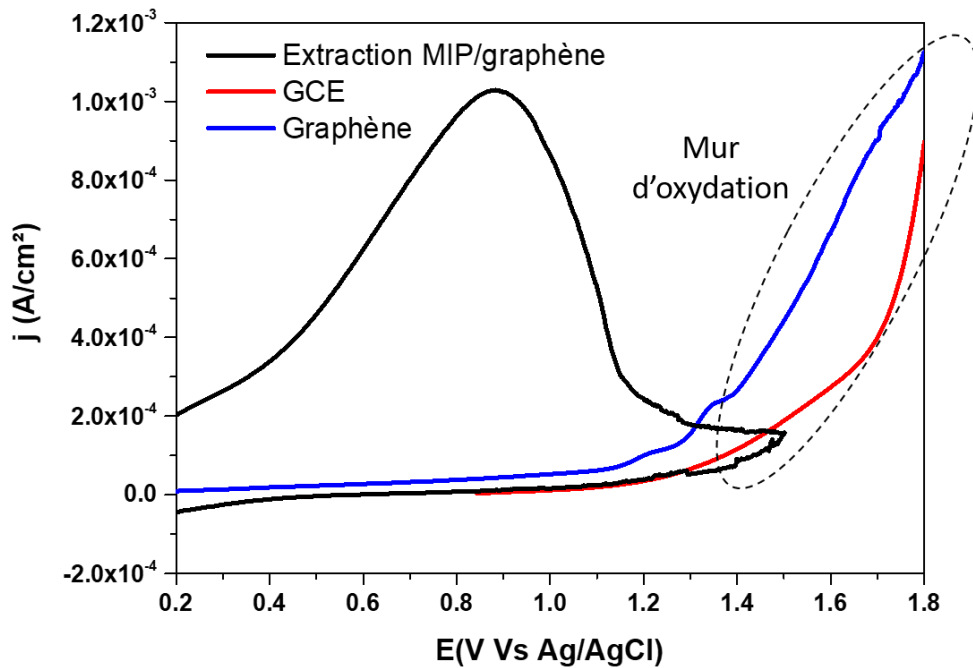


Figure 73 : Superposition du premier cycle d'extraction d'un MIP/graphène avec les murs d'oxydation réalisés par linear sweep voltammetry (LSV) 0,1 V/s sur électrodes de graphène et de carbone vitreux nues. Les trois mesures sont faites dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M 30%/70% eau/éthanol

Le but étant de diminuer au maximum les risques d'un décollement du MIP/graphène, les potentiels appliqués doivent être suffisamment éloignés du mur d'oxydation tout en étant suffisamment élevés pour réaliser un MIP apte à subir de nombreuses fois les étapes d'extraction et de détection de l'isoproturon. Sur graphène le mur d'oxydation du solvant commence à des potentiels plus faibles que sur carbone vitreux entre 1,1 et 1,2 V/réf ce qui confirme l'hypothèse d'une production de dioxygène gazeux responsable de la présence de gonflements sur les échantillons pour les MIP électropolymérisés à des potentiels supérieurs à 1 V/réf. Sur les électrodes déjà fonctionnalisées par le MIP la cinétique de la réaction d'oxydation de l'eau est probablement moins rapide ce qui peut expliquer la possibilité d'extraire le template à 1,3 V/réf sans difficulté majeure.

Cette étude a permis de comprendre les phénomènes électrochimiques entraînant une dégradation importante du MIP, que ce soit sur carbone vitreux ou sur graphène. L'oxydation du solvant lors de l'application d'un potentiel trop élevé à la surface de l'électrode entraîne la formation de bulles de dioxygène gazeux s'accumulant entre l'électrode et le MIP. Cette accumulation crée un décollement local du MIP. Dans le cas du MIP sur graphène, les forces en jeu sont probablement supérieures à celles assurant l'adhésion du graphène CVD sur le substrat SiO<sub>2</sub> entraînant le décollement du graphène. Certaines études ont attribué le problème d'adhérence du graphène déposé sur SiO<sub>2</sub> à la présence d'eau entre le substrat SiO<sub>2</sub>

et le graphène [213]. De plus, il a été montré que le taux d'humidité diminue davantage l'adhérence du graphène sur le substrat, or notre électrode est utilisée en milieu aqueux [187].

Afin de préserver l'intégrité des MIP/graphène, un essai a été réalisé en limitant le nombre de cycles et en limitant le potentiel maximal d'extraction, de détection et de régénération à 1,2 V/réf. Les films obtenus sur graphène étant plus fins, il apparaît pertinent de pouvoir diminuer le nombre de cycles pour réaliser l'extraction. Nous avons ainsi montré que 25 cycles d'extraction étaient suffisants pour extraire le template.

### 3.5. Application du nouveau protocole sur graphène CVD

La Figure 74 présente le résultat d'une électropolymérisation par CV de 4 cycles, de 0 à 0,9 V/réf sur électrode de graphène. Nous retrouvons sur le voltampérogramme de la Figure 74a, une oxydation du pyrrole qui débute à partir de 0,8 V/réf pour le premier cycle avec une augmentation du courant pour les deux cycles suivants. Cependant, une dégradation du signal est visible sur le 4<sup>ème</sup> cycle. L'image au microscope optique correspondant à cette croissance est visible sur la Figure 74c et montre un MIP à la surface homogène avec seulement des gonflements à la base de l'électrode.

L'électrode étant toujours connectée, l'extraction a pu être effectuée. Le voltampérogramme de l'extraction est montré Figure 74b. Sur le premier cycle, plusieurs phénomènes se produisent. L'augmentation de la densité de courant est attribuable à l'oxydation de l'isoproturon et à la suroxydation du PPy. Un amortissement du signal au cours des cycles suivants est visible. Cette diminution du courant est le signe d'une bonne extraction de l'isoproturon ainsi que de la réorganisation de la structure du MIP [103].

L'étape suivante consiste à immerger le MIP/graphène dans une solution d'isoproturon. Toutefois, lors de cette immersion le MIP/graphène se décroche du substrat de SiO<sub>2</sub> comme montrée sur l'image de la Figure 74d. Nous pouvons voir que le MIP/graphène s'est entièrement décollé et s'est retourné sur lui-même. Des traces de gonflements sont aussi apparues sur l'ensemble de la surface. L'électrode n'est donc plus utilisable pour réaliser des détections.

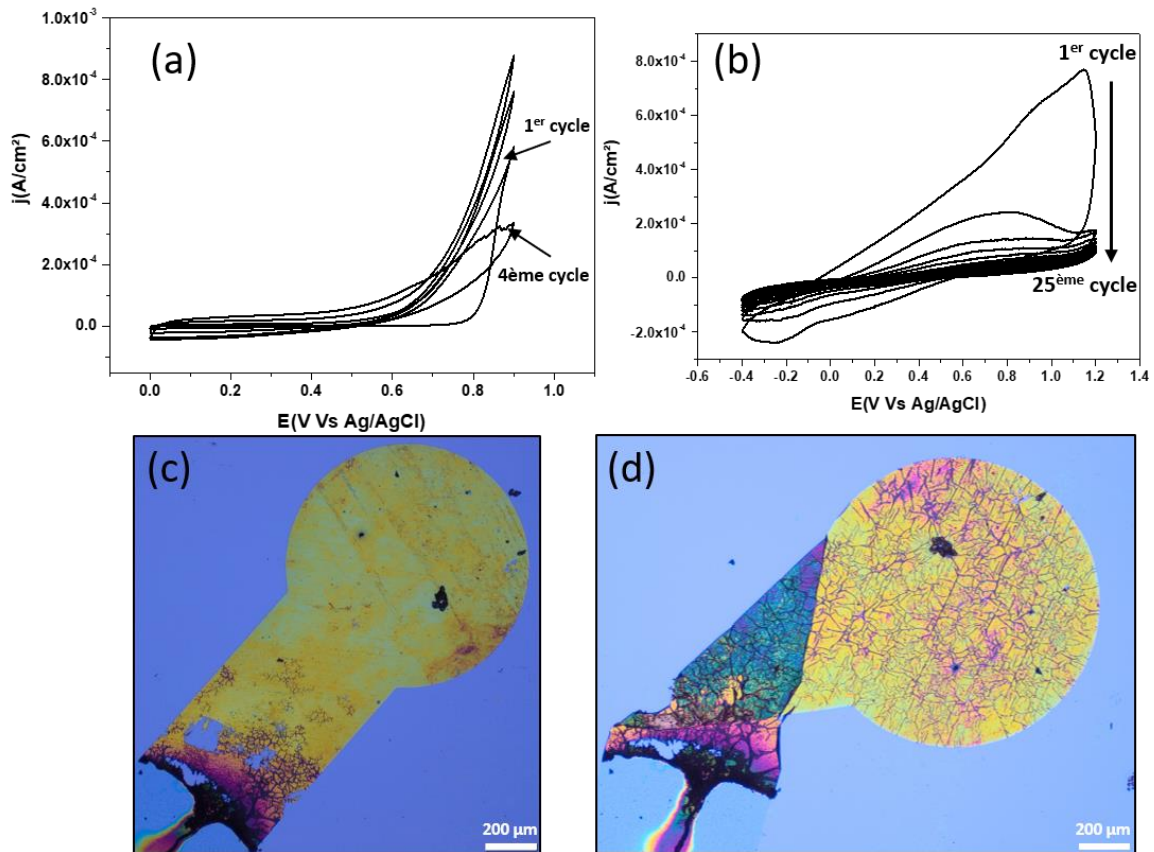


Figure 74 : (a) Voltampérogrammes de l'électropolymérisation par CV de 0 à 0,9 V/réf, 4 cycles à 10 mV/s et (b) de l'extraction par CV de 0 à 1,4 V/réf 25 cycles à 100 mV/s d'un MIP/graphène. (c) Image au microscope optique du MIP/graphène avant et (d) après extraction.

## 4. Détection d'isoproturon par MIP/graphène électropolymérisé par chronopotentiométrie

Face aux échecs de croissance de MIP par CA et CV sur graphène CVD, une étude de l'électropolymérisation par chronopotentiométrie (CP) a été effectuée afin d'améliorer le contrôle de la croissance du MIP. La CP consiste à suivre l'évolution du potentiel de l'électrode de travail au cours du temps (chronopotentiogramme) lors de l'imposition d'un courant fixe.

L'étude de l'influence de la méthode électrochimique sur les propriétés et la stabilité des MIP est assez peu abordée dans la littérature. Les études sont un peu plus nombreuses sur l'influence du choix de la méthode électrochimique sur la croissance de PPy et sont parfois contradictoires. Concernant plus généralement l'électropolymérisation du pyrrole, selon Wolfart *et al.* [214], la CV est la méthode donnant un film de pyrrole le moins homogène dont les croissances révèlent des clusters de grosses particules aléatoirement distribués sur la surface. D'un autre côté, les croissances par CP et CA présentent de très petits amas de particules qui peuvent être attribués au mécanisme de nucléation et de croissance. De plus,

ils soulignent que les croissances par CV et CP présentent une microstructure plus organisée avec une croissance typique couche par couche alors que l'utilisation de la CA conduit à une croissance 3D relativement uniforme. Ils suggèrent que les échantillons de PPy obtenus par CV et CP possèdent des surfaces plus compactes et plus denses que ceux obtenus par CA. Włodarczyk *et al.* [215] proposent une électropolymérisation par CP pour augmenter l'adhérence de leur couche anticorrosion à base de PPy. Uang *et al.* [209] quant à eux, mettent en avant la possibilité de faire croître des films avec une plus grande porosité et un meilleur contrôle de l'épaisseur en CP par rapport à la CA.

La littérature étant assez contradictoire, nous avons décidé de faire une étude de la croissance de MIP PPy par chronopotentiométrie en nous basant sur les courants obtenus lors de l'électropolymérisation sur graphène de la Figure 74. Les courants choisis pour le début de cette étude sont de  $0,75 \mu\text{A}$  ( $1.10^{-4} \text{ A/cm}^2$ ) sur graphène CVD, afin de s'assurer que la vitesse de croissance ne soit pas trop élevée et de  $20 \mu\text{A}$  pour la chronopotentiométrie sur GCE.

#### 4.1. Électropolymérisation par chronopotentiométrie

Les chronopotentiogrammes obtenus pour l'électropolymérisation de MIP et de polymères sans empreintes moléculaires (NIP) sur électrode de graphène et sur GCE sont visibles sur la Figure 75a. Pour les deux types d'électrodes, un premier pic est observé dans les cinq premières secondes, suivi d'une stabilisation du courant. Pour le MIP/graphène, un second pic atteignant  $1,0 \text{ V/réf}$  est suivi d'une augmentation continue du potentiel pendant plus de 150 s. La Figure 75b montre la superposition de la première moitié d'un cycle d'électropolymérisation en CV sur électrode de graphène et sur GCE. Des pointillés bleus sont ajoutés pour montrer le potentiel auquel la croissance du MIP est amorcée en fonction du substrat d'électrode.

Au cours de la première étape, l'électro-oxydation du pyrrole est suivie de sa polymérisation à la surface du graphène, ce qui modifie la nature de la surface de l'électrode, se traduisant par l'apparition d'un pic dans les premières secondes. Après avoir atteint ce potentiel, la polymérisation du pyrrole commence, ce qui entraîne une stabilisation à une valeur proche de  $0,75 \text{ V/réf}$  sur MIP/GCE et  $0,81 \text{ V/réf}$  sur NIP/graphène. Ce plateau signifie que l'ensemble du courant appliqué par chronoampérométrie est utilisé pour effectuer l'oxydation du pyrrole, qui est limitée par la diffusion du pyrrole à la surface de l'électrode. Ces valeurs de  $0,75$  et  $0,81 \text{ V/réf}$  correspondent bien aux potentiels observés pour l'électropolymérisation par CV montrés sur la Figure 75b. La différence de potentiel entre le plateau observé sur GCE et sur graphène peut être expliquée notamment par la différence de résistance entre les deux types d'électrodes [209].

Dans le cas du MIP/graphène, le pic observé à 15 s, à peine visible pour le MIP/GCE, peut être associé à la réaction d'oxydation à la fois du pyrrole et de l'isoproturon. Enfin, on peut émettre l'hypothèse que l'augmentation du signal après 100 s pourrait être attribuée à la suroxydation du MIP.

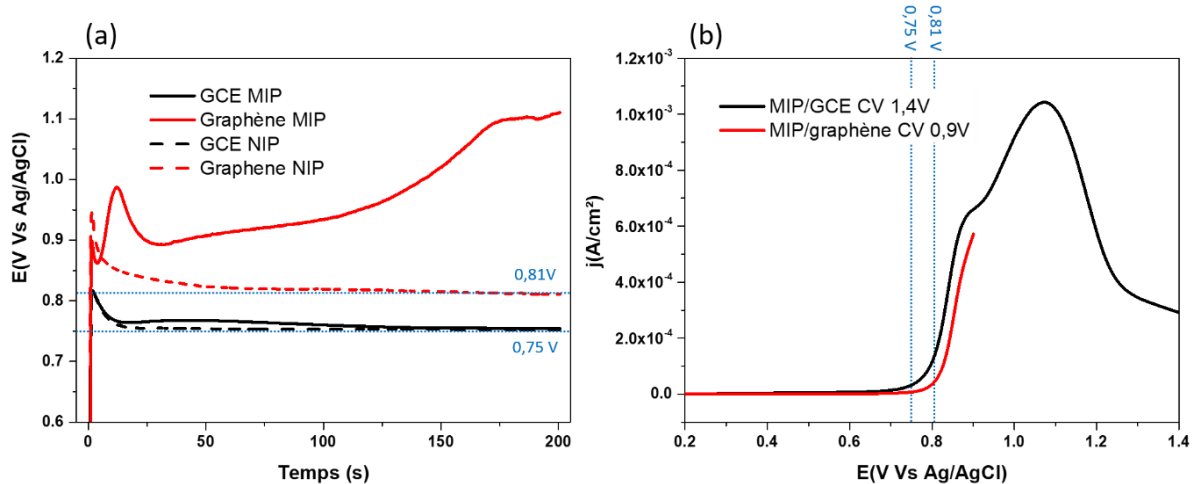


Figure 75 : (a) Chronopotentiogrammes  $20 \mu\text{A}$  pour les GCE et  $0,75 \mu\text{A}$  pour le graphène ; avec, en ligne continue, les électropolymérisations de MIP dans la solution standard ( $10 \text{ mM}$  de pyrrole,  $1 \text{ mM}$  d'isoproturon,  $0,1 \text{ M}$  de  $\text{LiClO}_4$  avec  $80\%/20\%$  eau/éthanol) et en tirets, dans les mêmes conditions mais en absence d'isoproturon (NIP). (b) Voltampéromogrammes de la première moitié du  $1^{\text{er}}$  cycle d'une CV d'électropolymérisation d'un MIP à  $1,4 \text{ V/réf}$  sur GCE et d'un MIP à  $0,9 \text{ V/réf}$  sur graphène. Les pointillés bleus servent de guide pour désigner deux mêmes potentiels d'intérêt sur (a) et (b).

Le MIP/graphène ainsi obtenu est visible sur la Figure 76. La Figure 76a montre la méthode choisie pour maîtriser la surface de graphène et empêcher le contact de l'électrolyte avec la laque d'argent via une isolation par une résine époxy. L'image du MIP est montrée sur la Figure 76b, la surface du MIP est homogène avec un léger effet de bord qui apparaît plus noir. De très faibles gonflements sont visibles sur la surface, mais ceux-ci ne semblent pas être destructeurs pour le MIP/graphène puisque aucune perte de signal n'a été observée. L'électrode ainsi fonctionnalisée est prête à l'emploi pour une détection de l'isoproturon.



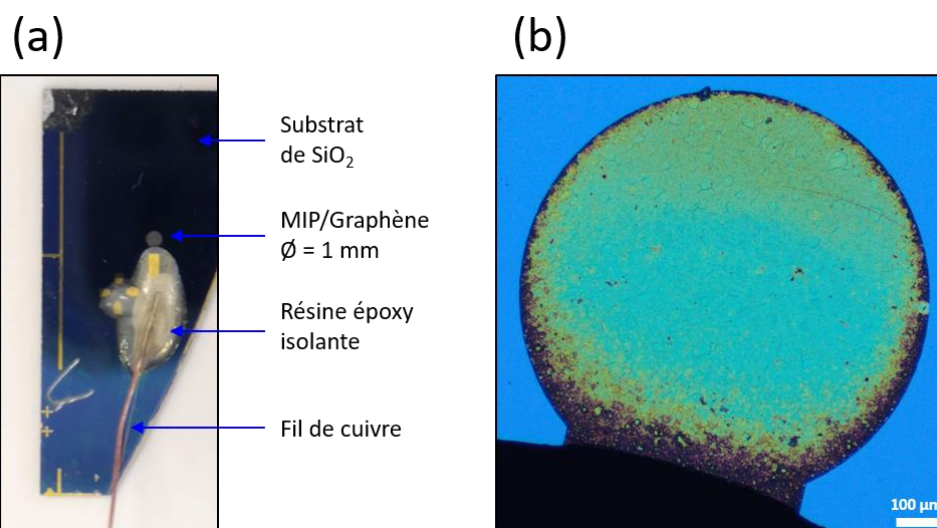


Figure 76 : (a) Photo d'une électrode de MIP/graphène prête à l'emploi pour la détection d'isoproturon. (b) Image au microscope optique du MIP/graphène électropolymérisé par CP 200 s, 0,75 µA correspondant à l'électrode montrée sur (a).

## 4.2. Extraction de l'isoproturon

Dans les conditions expérimentales optimisées par Sadriu *et al.* [8], l'extraction de l'isoproturon est réalisée dans une solution de 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30%/70% eau/éthanol. Seulement, la composition de la solution a dû être modifiée suite à des problèmes de capillarité. En effet, l'utilisation d'une solution composée de 30%/70% eau/éthanol a provoqué des remontées de solution le long du substrat SiO<sub>2</sub>, allant parfois jusqu'à atteindre le fil de cuivre et entraînant un court-circuit du système électrochimique. Cet effet de capillarité excessive étant absent pour une solution 100% aqueuse, il a été choisi de modifier l'électrolyte qui est donc désormais composé de 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100% eau.

L'extraction réalisée sur l'électrode MIP/graphène de la Figure 76 est montrée sur la Figure 77 jusqu'à un potentiel de 1,2 V/réf. Le pic de l'oxydation de l'isoproturon est visible, sur le premier cycle, à 1,0 V/réf. La diminution de ce pic se superpose avec le signal de la suroxydation du MIP comme il est classiquement observé sur GCE. A ce stade aucune dégradation du MIP n'est observée. L'électrode est donc prête à être utilisée pour la détection de l'isoproturon.

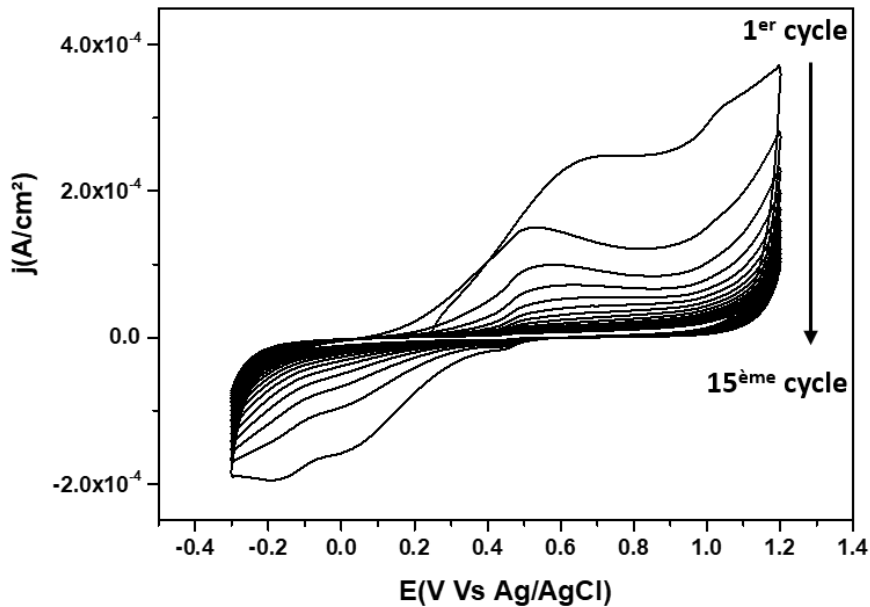


Figure 77 : Voltampérométrie d'extraction, CV 15 cycles à 100 mV/S, de -0,3 à 1,2 V/réf dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M 100% eau.

### 4.3. Description du protocole de fabrication et d'utilisation du capteur

Pour faciliter la compréhension du lecteur, avant d'exposer les résultats de détection d'isoproturon sur graphène CVD, la Figure 78 propose un récapitulatif des différentes étapes allant de l'électropolymérisation du graphène jusqu'à la détection.

#### Fabrication du capteur

- 1) L'électropolymérisation : La surface de l'électrode est fonctionnalisée par électropolymérisation du pyrrole en présence d'isoproturon. La croissance est réalisée par chronopotentiométrie dans une solution de pyrrole 10 mM, isoproturon 1 mM, LiClO<sub>4</sub> 0,1 M.
- 2) L'extraction : Les cavités sélectives du polluant cible sont créées par une étape d'électro-oxydation du MIP en milieu acide. L'extraction se fait par CV, 15 cycles de -0,3 à 1,2 V/réf à 100 mV/s dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M 100% eau. L'électrode est alors prête à l'emploi pour la détection.

#### Utilisation du capteur

- 3) Préconcentration : L'électrode fonctionnalisée est plongée pendant 15 min dans une solution aqueuse, sous agitation douce, ne contenant que l'isoproturon à une concentration fixée. C'est l'étape de préconcentration de l'analyte dans le MIP.

- 4) **La détection** : Un pic caractéristique de l'électro-oxydation de l'isoproturon est obtenu lors d'une voltampérométrie à ondes carrées (SWV) réalisée de -0,3 à 1,2 V/réf à 100 mV/s dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M 100% eau. L'intensité du pic d'oxydation de l'isoproturon représente donc la valeur de détection relevée pour la concentration fixée lors de la préconcentration.
- 5) **La régénération** : De la même façon que pour l'extraction, l'isoproturon encore présent dans les cavités du MIP est éliminé du MIP par CV, 5 cycles de -0,3 à 1,2 V/réf à 100 mV/s dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M 100% eau. Le capteur est ainsi régénéré et peut retourner à l'étape 3) pour une nouvelle préconcentration, détection puis régénération et ainsi de suite.

Entre chacune de ces étapes, l'électrode est rincée par immersion dans de l'eau ultra pure. Des SWV dans le milieu de détection ont aussi été réalisées après l'étape 2) et 5), afin de s'assurer de l'absence du signal de l'isoproturon et donc de valider la méthode d'extraction et de régénération. Les étapes de préconcentration et de détection n'ont pas fait l'objet d'une optimisation pour les MIP/graphène, les paramètres ont donc été fixés suivant les résultats des travaux de Sadriu *et al.* [8] : c'est le cas du temps de préconcentration et des paramètres de SWV.

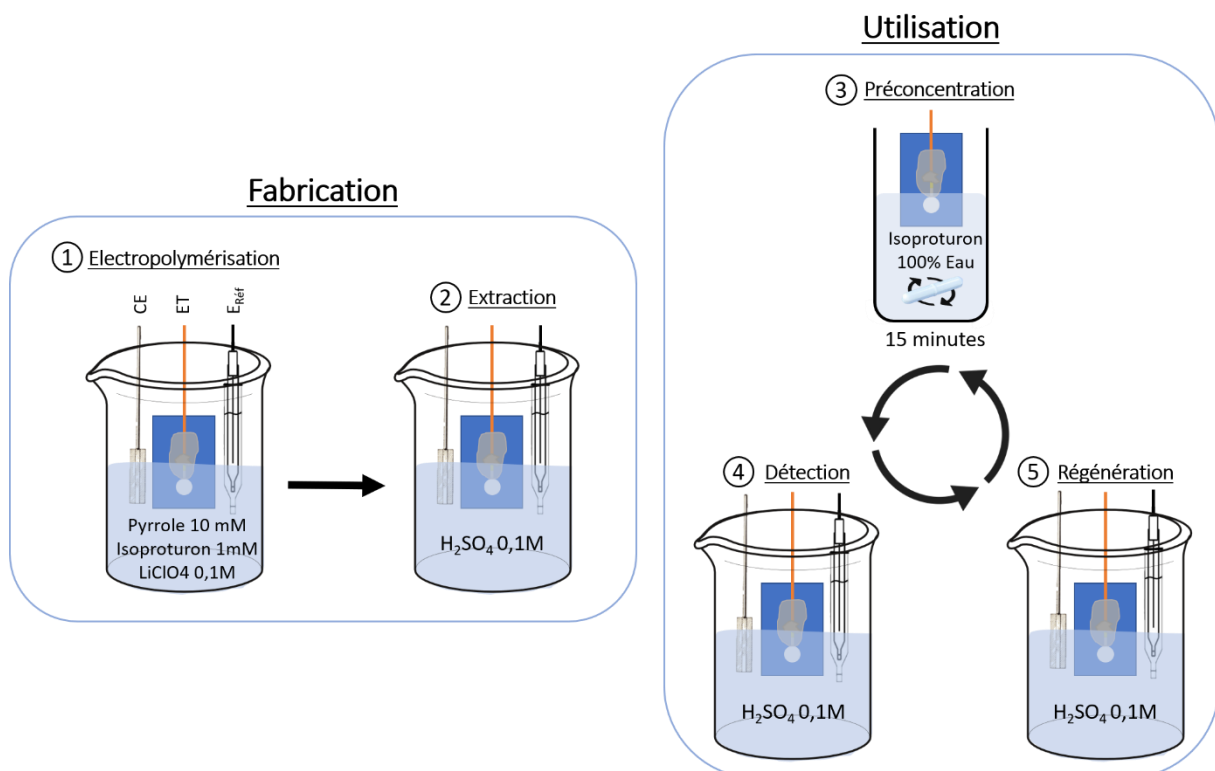


Figure 78 : Schéma des différentes étapes allant de l'électropolymérisation du MIP jusqu'à la détection. CE : Contre Électrode, ET : Électrode de Travail, E<sub>ref</sub> : Électrode de référence.

#### **4.4. Validation de l'électrode graphène/MIP pour la détection de l'isoproturon**

La Figure 79a montre les voltampérogrammes des SWV après 15 minutes de préconcentration de l'électrode dans une solution aqueuse contenant  $5.10^{-6}$  M d'isoproturon. Les régénérations, préconcentrations et détections sont multipliées afin de vérifier la répétabilité des mesures. Des pics d'oxydation de l'isoproturon d'une intensité comprise entre 4 et 10 nA sont observés. Ce résultat est superposé avec une SWV d'une électrode de graphène nue non fonctionnalisée préconcentrée dans les mêmes conditions. Aucun signal d'oxydation de l'isoproturon n'a été observé, signifiant donc que l'électrode en graphène CVD nue ne peut pas détecter l'isoproturon à un niveau de concentration aussi faible.

La Figure 79b superpose le voltampérogramme d'une SWV après 15 minutes de préconcentration du MIP/graphène dans une solution aqueuse contenant  $5.10^{-6}$  M d'isoproturon avec une SWV effectuée après l'étape de régénération. Aucun signal n'est observé après régénération, indiquant que le cyclage électrochimique est bien efficace pour éliminer l'isoproturon des cavités du MIP et donc régénérer le capteur. Une électrode de NIP/graphène est aussi préconcentrée dans les mêmes conditions que pour le MIP/graphène (Figure 79c). Aucun signal de l'isoproturon n'est observé pour cette électrode. Ce résultat permet de mettre en évidence l'efficacité des cavités template pour préconcentrer l'analyte cible à la surface de l'électrode.

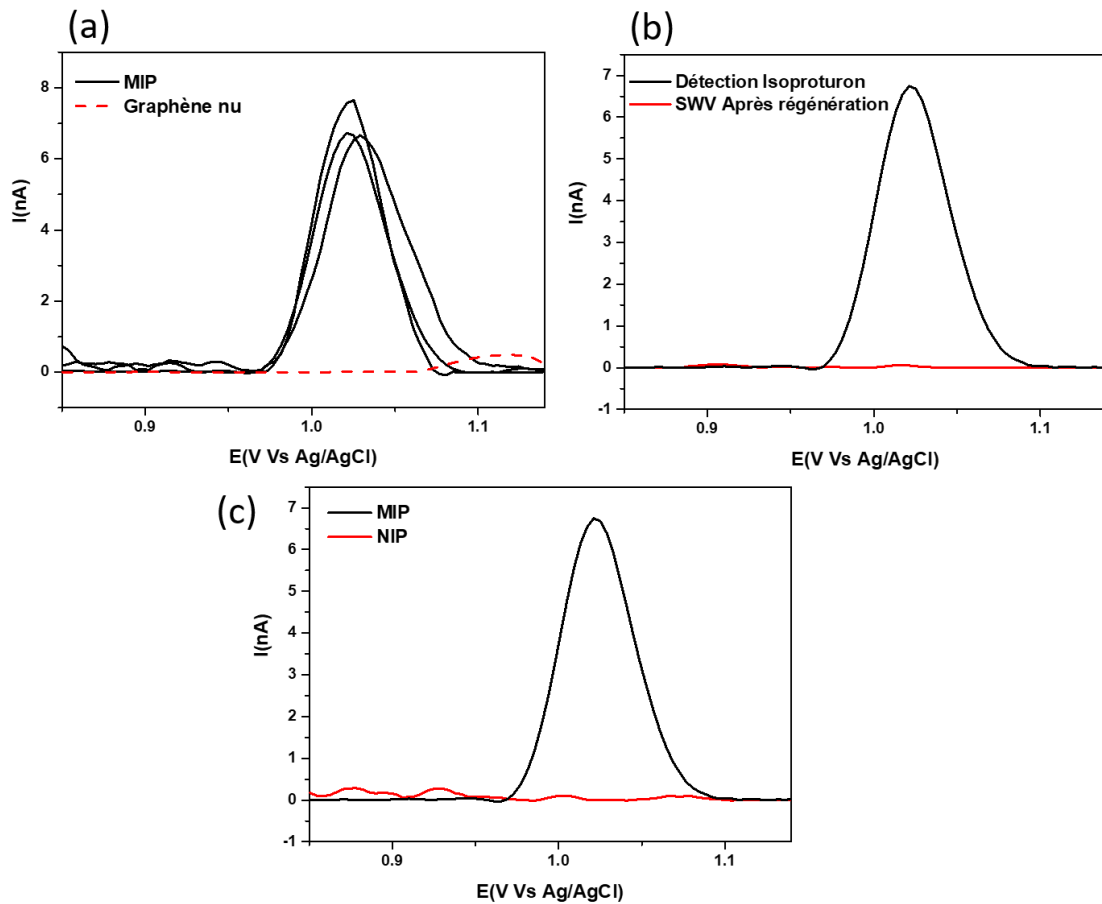


Figure 79 : (a) Répétabilité des SWV de détection d'isoproturon à  $5.10^{-6}$  M et SWV d'une électrode de graphène nue non fonctionnalisée préconcentrée dans les mêmes conditions. (b) SWV d'une détection d'isoproturon à  $5.10^{-6}$  M et SWV après une régénération du capteur par CV 5 cycles, à 100 mV/s, de -0,3 à 1,2 V/réf dans  $H_2SO_4$  0,1M 100% eau. (c) SWV d'un MIP/graphène et d'un NIP/graphène après 15 min de préconcentration dans une solution d'isoproturon à  $5.10^{-6}$  M.

Pour les électrodes de graphène CVD ayant été fonctionnalisées par des MIP synthétisés par CV ou CA, aucune détection n'avait pu être réalisée. Ici, nous avons vu que l'électropolymérisation par CP semble être une solution prometteuse pour la réalisation d'un capteur MIP/graphène. L'électrode n'a pas révélée de problème de stabilité. Les étapes d'électropolymérisation, d'extraction, de préconcentration, de détection et de régénération ont pu être réalisées sans signe de déconnexion de l'électrode. Des pics de détections ont été obtenus pour des concentrations d'isoproturon de  $5.10^{-6}$  M.

## 5. Performances analytiques du capteur MIP/graphène

L'étude des performances analytiques d'un capteur se fait par le tracé d'une droite d'étalonnage. Celle-ci représente l'intensité des pics de détection de l'isoproturon en fonction des concentrations du polluant dans la solution de préconcentration. Huit concentrations comprises entre  $5.10^{-7}$  et  $5.10^{-5}$  M sont choisies. A partir de la droite d'étalonnage, la limite de détection (LOD) et la limite de quantification (LOQ) pourront être calculées pour trois conditions d'électropolymérisation différentes.

Les trois conditions d'électropolymérisation choisies sont montrées sur la Figure 80. Les croissances choisies sont :  $0,75 \mu\text{A}$  pendant 200s (condition 1),  $1,5 \mu\text{A}$  pendant 200 s (condition 2) et  $1,5 \mu\text{A}$  pendant 300s (condition 3). Ces chronopotentiogrammes montrent tous le même comportement de croissance du MIP : i) le démarrage de l'électropolymérisation du pyrrole dans les premières secondes, ii) une augmentation du potentiel au-delà de  $1,05 \text{ V/réf}$  attribué à l'oxydation de l'isoproturon iii) une stabilisation du potentiel, sous la forme d'un plateau, à des valeurs fortement supérieures à  $0,81 \text{ V/réf}$  probablement dû à la suroxydation du film en plus des deux autres processus. Un plateau est atteint à environ 140 secondes pour les croissances à  $1,5 \mu\text{A}$  et 175 secondes pour  $0,75 \mu\text{A}$ . Le courant appliqué étant plus faible dans la condition 1, il semble logique que la suroxydation mette plus de temps à s'établir. Les épaisseurs mesurées par AFM augmentent logiquement avec le courant imposé et sont respectivement de 40, 71 et 93 nm.

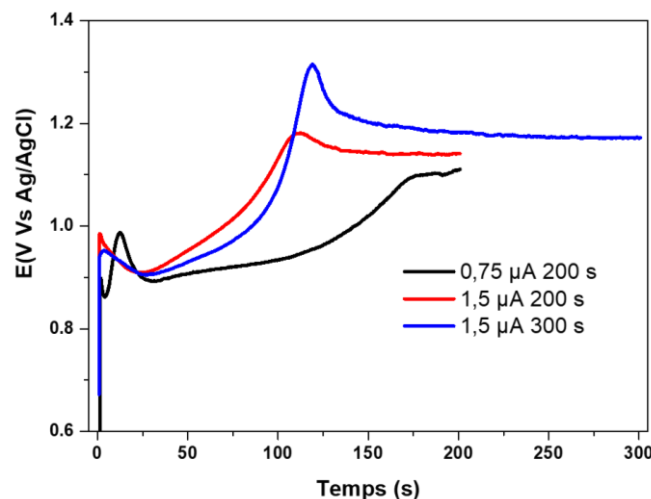


Figure 80 : Chronopotentiogrammes d'électropolymérisation de MIP/graphène  $0,75 \mu\text{A}$  durant 200 secondes et  $1,5 \mu\text{A}$  durant 200 secondes et 300 secondes

Chaque croissance est réalisée sur 4 électrodes, et chaque détection pour chaque concentration est réalisée plusieurs fois dans un ordre aléatoire de façon à obtenir un minimum de 12 détections par concentration et par condition de croissance.

Les résultats des détections obtenues sur ces trois MIP/graphène sont présentés sur la Figure 81a, avec la moyenne des détections pour chaque concentration. Ces courbes d'étalonnage mettent en évidence un domaine de linéarité entre  $1.10^{-6}$  et  $7,5.10^{-6}$  M pour la condition 1 et entre  $5.10^{-7}$  et  $7,5.10^{-6}$  M pour les deux autres conditions (Figure 81b). Au-dessus de ces concentrations, un effet de saturation du MIP commence à être visible se traduisant par un écart à la linéarité. Pour les MIP obtenus à  $0,75 \mu\text{A}$ , aucune détection reproductible n'a pu être obtenue en dessous de  $1.10^{-6}$  M.

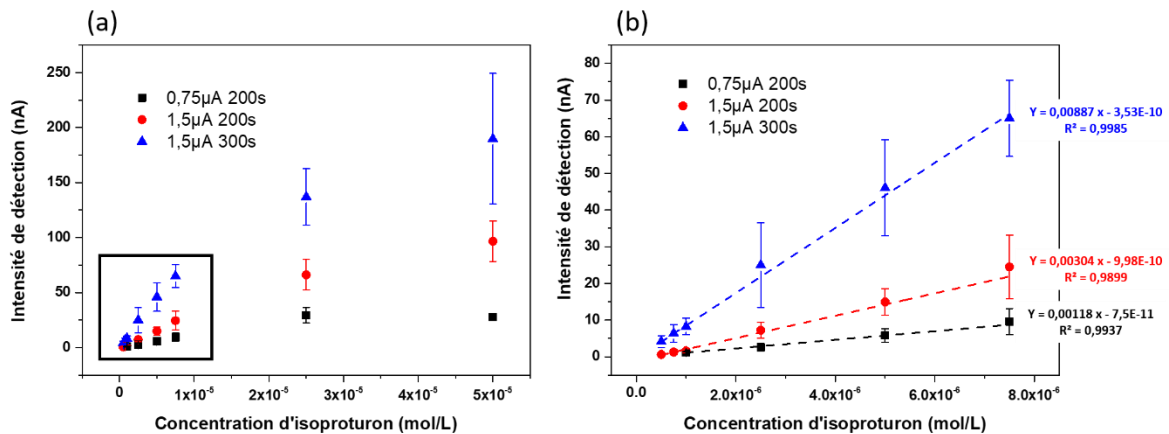


Figure 81 : (a) Moyennes des intensités de pics de détection pour différentes concentrations d'isoproturon. (b) Aggrandissement de l'encart noir de (a), droites d'étalonnage pour les trois conditions d'électropolymérisation (CP  $0,75 \mu\text{A}$  pendant 200 s,  $1,5 \mu\text{A}$  pendant 200 s et  $1,5 \mu\text{A}$  pendant 300 s).

La Figure 82a présente le détail de la droite d'étalonnage de la condition ayant eu les meilleures performances (condition 3). La courbe d'étalonnage obtenue pour cette condition suit à la relation suivante :

$$I(A) = 0,00887 [\text{isoproturon}] - 3,53.10^{-10} (R^2 = 0,9985)$$

Sur la Figure 82b, les voltampérogrammes de détection de l'isoproturon correspondant sont présentés.

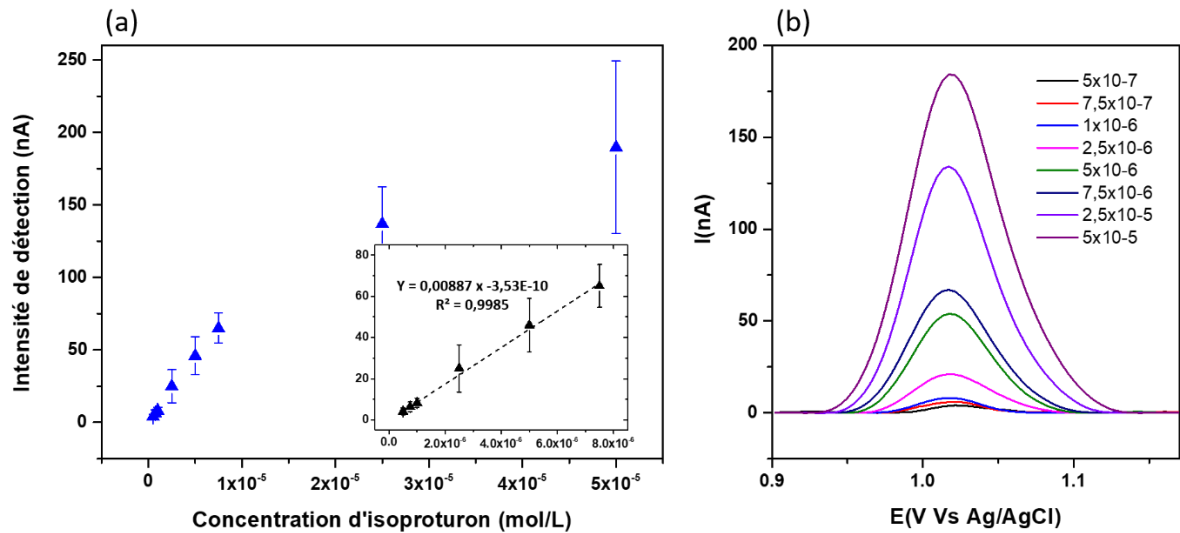


Figure 82 : (a) Moyennes des intensités de pics de détection pour différentes concentrations d'isoproturon et la droite d'étalonnage associée pour le meilleur résultat de détection (condition 3). (b) Pics d'intensité d'isoproturon obtenus par SWV après 15 minutes d'incubation dans 100% Eau avec différentes concentrations d'isoproturon.

La LOD et la LOQ de chaque condition de synthèse du MIP sont calculées à partir des droites d'étalonnage de la Figure 81b. La méthode de calcul est explicitée dans le chapitre 2, partie 3.5. L'ensemble des résultats est donné dans le Tableau 8. Une nette amélioration de la limite de détection est observée lorsque la croissance est plus longue et avec un courant plus élevé, correspondant donc à un MIP plus épais. Le meilleur résultat a conduit à une limite de détection de 20 µg/L (0,10 µM) et une limite de quantification de 66 µg/L (0,32 µM).

Tableau 8 : Tableau des performances de détection des MIP électropolymérisés par CP en fonction de leurs conditions de croissance.

Temps d'électropolymérisation	Courant d'électropolymérisation	Epaisseur AFM	LOD	LOQ
200 s	0,75 µA	40 nm	88 µg/L (0,43 µM)	295 µg/L (1,43 µM)
200 s	1,5 µA	71 nm	37 µg/L (0,18 µM)	124 µg/L (0,60 µM)
300 s	1,5 µA	93 nm	20 µg/L (0,10 µM)	66 µg/L (0,32 µM)

L'épaisseur des MIP obtenus et les performances de détection pour  $5.10^{-6}$  M d'isoproturon en fonction de chaque condition d'électropolymérisation sont montrées sur la Figure 83a. Il semble y avoir une corrélation entre l'épaisseur et l'intensité des détections, avec des pics de détection plus intenses lorsque le MIP est plus épais. Ce résultat est logique et



attendu, même si l'étude sur GCE avait montré qu'une épaisseur optimale existait comme le montre la Figure 83b. En effet, pour des MIP réalisés en CA sur GCE, l'intensité des détections pour des concentrations à  $5 \cdot 10^{-7}$  M en isoproturon augmente pour des épaisseurs allant de 0 à 280 nm. Puis, les performances de détections chutent drastiquement pour des épaisseurs supérieures [8]. Nos résultats se placent donc probablement dans l'intervalle d'épaisseur pour lequel un MIP plus épais entraîne une limite de détection plus basse et donc un MIP plus performant. Etant donné le nombre restreint d'échantillons à notre disposition il n'a pas été possible de balayer une gamme d'épaisseur plus importante.

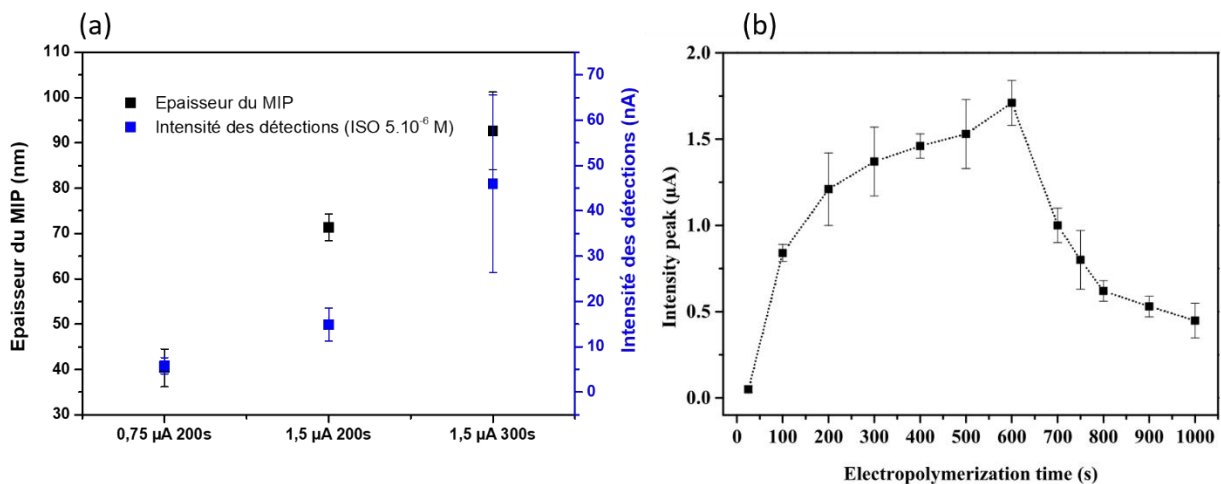


Figure 83 : (a) Epaisseurs du MIP et moyenne des intensités de détection pour  $5 \cdot 10^{-6}$  M d'isoproturon en fonction des différentes conditions d'électropolymérisation. (b) Intensité de la détection de  $5 \cdot 10^{-7}$  M d'isoproturon en fonction du temps d'électropolymérisation par CA d'un MIP/GCE. Figure adapté de [8].

## 6. Performances du capteur

Afin d'évaluer les performances du capteur MIP/graphène développé dans ce chapitre, il est nécessaire de mettre les résultats présentés précédemment en contraste avec les normes européennes en vigueur ainsi qu'avec les performances d'autres capteurs MIP isoproturon développés antérieurement à l'ICMN.

### 6.1. Normes de la directive-cadre sur l'eau

Depuis 2013, la norme de qualité environnementale des eaux de surface fixe une moyenne de concentration en isoproturon à  $0,3 \mu\text{g/L}$  et une concentration maximale admissible de  $1 \mu\text{g/L}$  [1]. Les valeurs sont regroupées dans le Tableau 9 et comparées avec les valeurs de LOD et LOQ de la meilleure condition d'électropolymérisation MIP/graphène (CP 300 s et  $1,5 \mu\text{A}$ ).

Tableau 9 : Comparaison de la norme de qualité environnementale des eaux de surfaces fixée par la directive-cadre sur l'eau (DCE) européenne en 2013 pour l'isoproturon [1] avec la LOD et LOQ de notre capteur MIP/graphène.

Nom de la substance	Moyenne annuelle	Concentration maximale admissible
Isoproturon	0,3 µg/L	1 µg/L
	LOD	LOQ
MIP/graphène 300 s et 1,5 µA	20 µg/L	66 µg/L

La LOD est donc 20 fois supérieure à la concentration maximale admissible. Dans l'état actuel, le capteur n'est donc pas suffisamment performant pour répondre aux besoins de la DCE. Cependant, la croissance par CP sur graphène CVD donne des résultats prometteurs. Il est certain qu'une optimisation de la méthode permettrait d'améliorer ces premiers résultats obtenus sur une électrode MIP/Graphène. Des pistes d'amélioration seront proposées dans la partie 6.3.

## 6.2. Comparaison avec les performances sur carbone vitreux et sur graphène exfolié électrochimiquement

Les résultats de LOD pour des MIP isoproturon réalisés sur carbone vitreux, graphène électrochimique ou graphène CVD sont répertoriés dans le Tableau 10. Les résultats sont assez proches de ceux obtenus sur des capteurs MIP/graphène électrochimique. De plus l'augmentation de la surface de travail de notre électrode de graphène ne semble pas être une piste à prioriser pour l'optimisation du capteur puisque, sur graphène électrochimique, avec une surface multipliée par 10, la LOD n'est pas améliorée.

Tableau 10 : Comparaison de la sensibilité des capteurs MIP isoproturon pour les différents matériaux d'électrode.

Electrode	Surface	LOD
Carbone vitreux [8]	7 mm <sup>2</sup>	0,5 µg/L (2,76 x 10 <sup>-9</sup> M)
Graphène électrochimique [121]	10 mm <sup>2</sup>	14,2 µg/L (6,9 x 10 <sup>-8</sup> M)
Graphène électrochimique [121]	1 mm <sup>2</sup>	13,6 µg/L (6,6 x 10 <sup>-8</sup> M)
Graphene CVD	0,8 mm <sup>2</sup>	20 µg/L (1 x 10 <sup>-7</sup> M)

La fabrication d'électrodes de graphène CVD demandant beaucoup de temps et celles-ci ne pouvant pas être polies, il n'a pas été possible de vérifier la sélectivité de notre capteur. Cela consiste à effectuer des préconcentrations en présence d'autres espèces chimiques susceptibles de rentrer en concurrence avec l'isoproturon. Des molécules largement répandues dans les eaux de surface, de structure et de taille proches de l'isoproturon et ayant des potentiels d'oxydation similaires peuvent être utilisées, comme par exemple, le diuron, la carbamazépine ou la carbendazime. Cependant, ce type de mesures réalisées sur GCE a montré l'absence d'interférence sur le signal de détection [8]. Le même résultat est attendu sur MIP/graphène.

### **6.3. Axe d'optimisation du capteur**

De nombreuses pistes d'optimisation devraient permettre d'augmenter les performances du capteur graphène CVD.

Premièrement, d'après la Figure 83, une augmentation de l'épaisseur du MIP semble être un axe prometteur. Bien qu'il ne soit pas attendu que l'épaisseur optimale soit la même sur graphène et sur GCE, une étude sera nécessaire pour déterminer le maximum de croissance devant être réalisé lors de la synthèse du MIP/graphène. Il est aussi tout à fait possible que l'épaisseur optimale ne puisse être atteinte tout en préservant l'intégrité du MIP/graphène car l'électrode pourrait se décoller de son substrat.

L'intensité de la détection de l'isoproturon ne dépend pas seulement de l'épaisseur du film, mais aussi de ses autres propriétés, en particulier de la conductivité du MIP polypyrrole. Au-delà du choix du dopant ou du solvant d'électropolymérisation [216], cette conductivité est principalement gouvernée par le degré de suroxydation du MIP [217] [139]. Malgré tout, une suroxydation lors de l'étape d'extraction n'a pas que des impacts négatifs sur la performance du MIP. Elle permet l'introduction de groupements fonctionnels oxygénés aidant l'élimination de l'isoproturon [140]. Il est donc nécessaire d'optimiser à la fois le potentiel maximal d'extraction et le nombre de cycles effectués.

L'influence du solvant dans la solution d'électropolymérisation, d'extraction et de détection a aussi un impact sur les performances de détection. D'autres ratios eau/éthanol seraient donc à étudier pour observer leur effet sur le signal électrochimique de l'isoproturon.

En plus des points évoqués ci-dessus, lors de l'étude de l'optimisation de capteurs MIP, il est important d'optimiser la méthode analytique. Par exemple, l'influence du temps de préconcentration sur l'intensité du signal de détection est déterminante et diffère selon l'épaisseur du MIP.

## 7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la croissance de polymères à empreintes moléculaires sur graphène CVD et sur GCE dans l'optique de développer un capteur ultrasensible et sélectif à l'isoproturon.

Les méthodes de croissance du capteur MIP, habituellement utilisées au sein du laboratoire ICMN, se sont révélées être destructrices pour les électrodes fonctionnalisées par CA à 1,1 V/réf et CV à 1,4 V/réf. De plus, les potentiels d'extraction, de détection et de régénération usuellement appliqués sur électrode de carbone vitreux ont aussi montré leurs limites, décollant ou déconnectant le MIP/graphène de son substrat, rendant le capteur inapte à toute détection d'isoproturon.

Les paramètres influençant la stabilité du MIP ont été étudiés sur GCE. Il a été clairement montré que l'application d'un potentiel trop élevé à la surface de l'électrode, au-delà de 1,15 V/réf, conduit à la formation de gonflements entre le substrat de croissance et le MIP. Ce phénomène pourrait être dû à une production d'O<sub>2</sub> sous le graphène, entraînant une accumulation de gaz qui décolle le MIP, pouvant mener à une destruction complète du capteur.

Nous avons proposé une voie de croissance plus douce, par chronopotentiométrie, et des conditions d'utilisation du capteur limitées à 1,2 V/réf qui ont permis de réaliser des détections d'isoproturon à des concentrations allant jusqu'à 5.10<sup>-7</sup> M sur MIP/Graphène. Cette méthode permet de préserver l'intégrité du MIP sur plusieurs jours d'utilisation, avec la réalisation de plus d'une vingtaine de détections par électrode.

Les performances analytiques du capteur MIP/graphène ont pu être déterminées grâce au tracé de droites d'étalonnage. Les calculs de la limite de détection (LOD) et de limite de quantification (LOQ) ont mis en évidence que notre capteur MIP/graphène permet la détection de l'isoproturon dans l'eau pour de faibles concentrations atteignant 20 µg.L<sup>-1</sup>. Nous pouvons souligner que bien que les LOD et LOQ soient très faibles mêmes, elles n'atteignent pas encore les niveaux exigés par la DCE. Ces premiers résultats non optimisés sont très prometteurs et démontrent la possibilité de réaliser des capteurs à base de MIP sur graphène monocouche pour la détection de micropolluants dans les eaux.



# **Chapitre 5 : Étude de l'électropolymérisation de MIP-PPy sur du graphène épitaxié**

## 1. Introduction

L'électrochimie sur graphène épitaxié (EG) est très peu étudiée dans la littérature en comparaison avec les autres formes de graphène, de même que sa fonctionnalisation électrochimique. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux propriétés locales du EG et à leur influence sur l'électropolymérisation de polymères à empreintes moléculaires à base de polypyrrole (MIP-PPy). Pour cela, une étude couplant spectroscopie Raman et AFM est réalisée, permettant d'identifier le nombre de couches de graphène et de les caractériser. Des caractérisations avant et après électropolymérisation de MIP-PPy permettent d'identifier des hétérogénéités dans la croissance du MIP et de chercher des explications à ces phénomènes. Enfin, une première démonstration de détection d'isoproturon sera effectuée avec un capteur MIP/EG.

Pour faciliter la lecture de ce chapitre, nous rappelons que les abréviations suivantes sont utilisées : 1LG (one Layer Graphene) pour un monofeuillet de carbone, 2LG (two Layer Graphene) pour un bifeuillet de carbone, 3LG (three Layer Graphene) pour un trifeuillet de carbone, FLG (Few Layer Graphene) pour un graphène dont le nombre de couches est compris entre 2 et 5 et MLG (multi layer graphene) pour un graphène avec un nombre supérieur de couches, mais dont il est supposément possible de quantifier le nombre de couches. Au-delà de ce nombre de couches, il s'agira de nanoplaquettes de graphène ou de poudre de graphite.

Notre étude est centrée sur la face Si(0001). Tous les résultats de caractérisation et d'électropolymérisation présentés concernent cette face. Il ne sera donc pas spécifié à nouveau la face de travail.

## 2. Caractérisation locale des électrodes de graphène

### 2.1. Morphologie des marches et terrasses du graphène épitaxié en AFM

Dans le chapitre 1, la croissance du graphène épitaxié a été décrite et le protocole de croissance a été présenté dans le chapitre 2. Lors de la caractérisation de surface des échantillons de EG synthétisés dans nos conditions, plusieurs observations sont attendues : des largeurs et des hauteurs de marches de SiC beaucoup plus importantes que celles observées sur le substrat avant croissance, une couverture totale de la surface par au moins une couche de graphène (1LG), et l'apparition de FLG sur certaines zones spécifiques.

La Figure 84 montre une comparaison des morphologies de surface d'un substrat de SiC et d'un échantillon de EG après croissance sur ce substrat. Sur les images de topographie

(a) et (d) il est possible de voir des lignes plus ou moins parallèles. Une coupe perpendiculaire à ces marches est montrée sur (c) et (f). On remarque très clairement que le nombre de marches et leur hauteur sont largement modifiés après la croissance du graphène. Sur le substrat de SiC nu, une trentaine de marches, d'une hauteur moyenne d'environ  $0,27 \text{ nm} \pm 0,04$ , sont observables sur une surface de  $5 \times 5 \text{ }\mu\text{m}^2$ . Après croissance du graphène, ce sont 4 marches sur une surface de  $40 \times 40 \text{ }\mu\text{m}^2$  qui sont visibles, avec des hauteurs de 1 à 5 nm. Le phénomène de « step bunching » est donc bien réalisé lors de la montée en température de l'échantillon, faisant fusionner les marches du substrat afin d'obtenir de larges terrasses [159]. La phase de ces mêmes images AFM est également montrée en (b) et (e). Pour le substrat de SiC, aucune forme n'est observable. Pour le EG, des zones bleu clair se détachent très nettement du reste de la surface, suggérant dans le cas de la Figure 84e une hétérogénéité de surface du matériau.

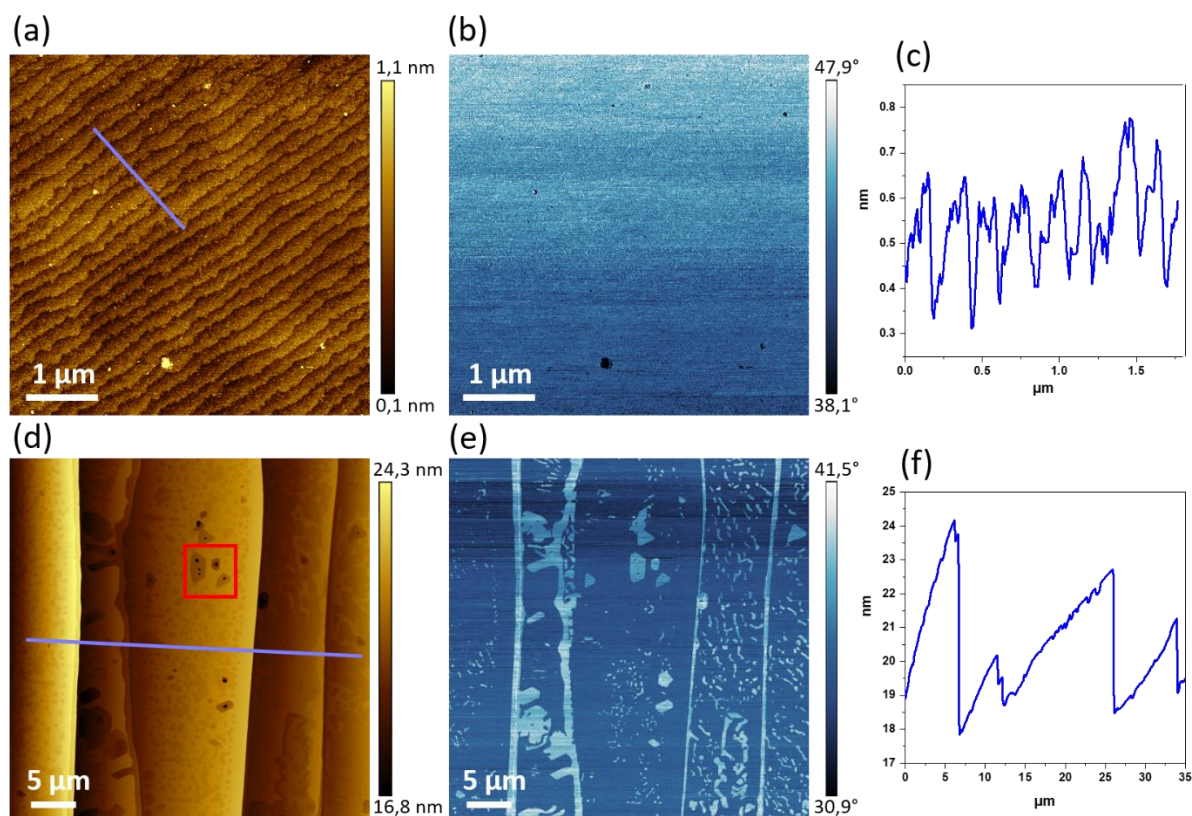


Figure 84 : Comparaison de la morphologie de surface d'un substrat de SiC et d'un échantillon de EG en mode tapping AFM. Images de la topographie (a) d'un substrat de SiC et (d) d'un échantillon de EG ainsi que leurs images de phase associées (b) et (e). Les coupes associées aux lignes bleues des images (a) et (d) sont montrées sur (c) et (f). Le carré rouge visible sur (d) désigne la zone étudiée sur la Figure 86.

Pour comprendre ces images, plusieurs rappels sont importants à faire. Lors de la croissance du EG, les atomes de Si vont en priorité se détacher en bord de marches car les liaisons Si-C y sont plus actives qu'au sein des terrasses [61]. Les atomes de carbone libres se recombinaient alors pour former d'abord des îlots, puis une monocouche de graphène sur



l'ensemble de la terrasse. Des atomes de Si supplémentaires peuvent se sublimer, formant ainsi une deuxième couche de carbone en bord de marches. On verra alors apparaître un ruban de 2LG en haut et en bas des marches de SiC. Chaque bicouche de Si-C a une hauteur de 0,25 nm et une couche de graphène 0,33 nm [218]. Trois bicouches de Si-C (0,25 x 3 = 0,75 nm) sont nécessaires, d'un point de vue stœchiométrique, pour former une couche de graphène [4]. La Figure 85 montre un exemple de calcul de différence d'épaisseur entre deux zones dont initialement la hauteur est la même, avec une couverture complète de couche tampon (Buffer Layer : BL). Si jamais la formation d'une couche de graphène ne se produit que sur une partie de l'échantillon (Figure 85b) alors une différence de hauteur de 0,42 nm (0,75 – 0,33 nm) entre le graphène et le BL va se créer. Ensuite, si une nouvelle couche de graphène se forme sur l'ensemble de la surface (Figure 85c), une différence de 0,42 nm restera présente entre les zones de 1LG et 2LG.

En théorie, chaque motif visible sur la Figure 84d aura une différence de hauteur par rapport à ses zones voisines, pouvant se décomposer en des valeurs de 0,25 nm et 0,33 nm par addition ou soustraction.

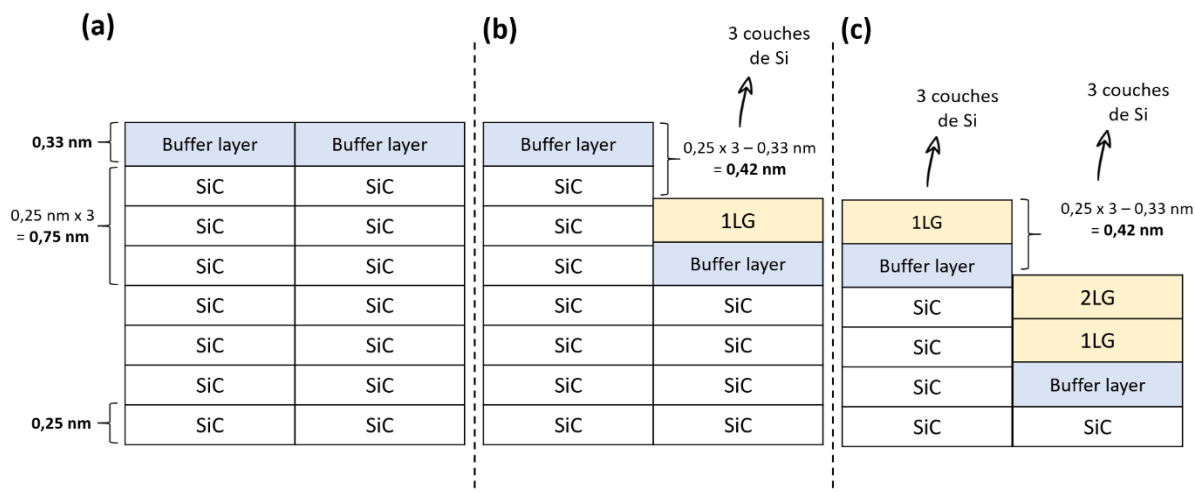


Figure 85 : Schéma des différences de hauteur engendrées par la sublimation du carbure de silicium et la formation des couches de graphène.

L'image de phase apporte d'autres informations importantes. En effet, en étudiant les modifications de phase du signal, il est aussi possible d'obtenir des informations sur des variations de propriétés mécaniques à la surface de l'échantillon. Ces contrastes ne sont nullement quantitatifs mais permettent de repérer rapidement des inhomogénéités mécaniques sur une surface. La phase est souvent utilisée pour distinguer des changements de matériau au sein d'une image AFM. Dans le cas du EG, la phase permet de différencier des zones de 1LG et de FLG [4], [61].

Sur la Figure 84b, l'image de phase complètement homogène, malgré l'image de topographie révélant des marches (Figure 84a), amène à confirmer que l'ensemble de la surface sondée est constitué du même matériau : du SiC. À l'inverse, la Figure 84e montre deux contrastes de bleus différents. Ce changement de contraste a lieu au bord des marches de SiC visibles sur l'image de topographie (Figure 84d) et à des points où des défauts de surfaces sont visibles. Or, nous avons vu précédemment que la croissance d'une couche de graphène supplémentaire a lieu autour de ces zones d'intérêt. Cela nous amène à penser que les zones bleu clair correspondraient à des 2LG alors que celles bleu foncé seraient des 1LG.

Pour vérifier ces hypothèses, une image AFM est réalisée en centre de terrasse sur une zone où des motifs sont visibles comme sur la Figure 84d, sur la zone délimitée par le carré rouge. La Figure 86a montre la topographie de la surface. Toute la zone la plus claire a la même hauteur et les autres zones sont des trous plus ou moins profonds. L'image de phase (Figure 86b) révèle deux couleurs différentes, avec trois îlots bleu clair. Tous les trous visibles sur la Figure 86a n'apparaissent pas forcément avec un changement de phase sur la Figure 86b. La coupe 1 (Figure 86a et c) montre une hauteur de 0,28 nm entre deux zones ne présentant pas de changement de phase. Il s'agit donc d'un simple trou lié à une première sublimation d'une bicouche de Si-C. La coupe 2 montre une première chute de 0,28 nm sans changement de couleur de la phase suivie par une chute de 0,47 nm accompagnée d'un changement de phase. Ces résultats semblent correspondre aux valeurs théoriques d'une sublimation d'une bicouche de Si-C (-0,25 nm) à côté d'une zone avec une différence d'une couche de graphène (-0,42 nm). La coupe 3 montre une chute de hauteur similaire à la coupe 2, signifiant la présence d'une couche de graphène supplémentaire accompagnée d'une déplétion d'une bicouche de Si-C. Pour finir, la coupe 4, d'une hauteur de 1,25 nm, pourrait être due à une différence de trois couches de graphène ( $3 \times 0,42 = 1,26$  nm). La Figure 86 permet de montrer différents cas observables sur des échantillons de EG en centre de terrasse et la diversité des phénomènes de croissance pouvant se produire à la surface. Cependant, la majorité des débuts de croissance de couche se produisent en bord de marche de SiC.

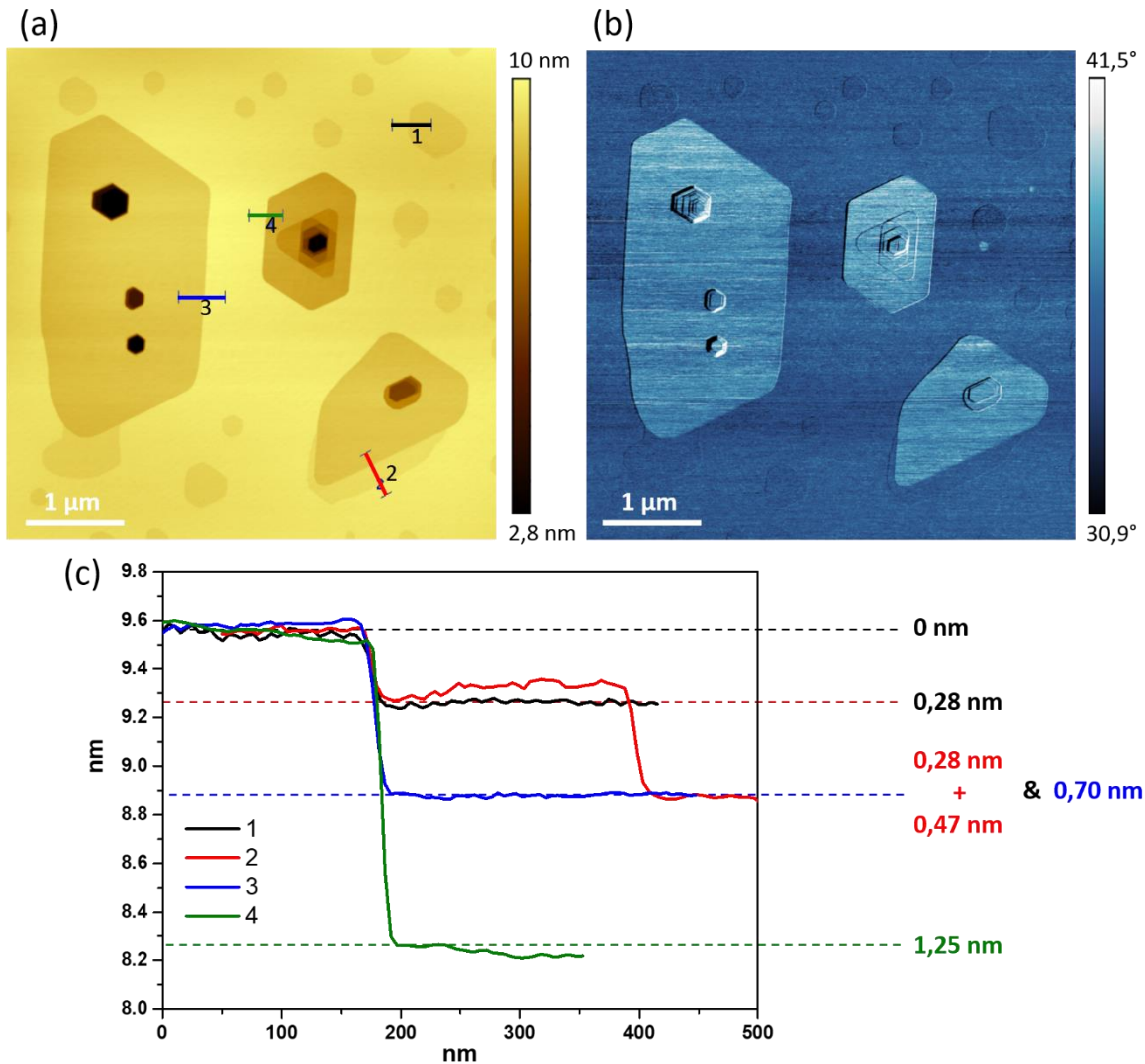


Figure 86 : (a) Centre de terrasse d'un échantillon de EG en mode tapping AFM, image de la topographie et (b) l'image de phase associée. (c) 4 coupes de mesure de hauteur correspondant aux 4 traits de couleur visibles sur (a). Toutes les coupes sont ramenées à la même hauteur de départ pour simplifier la lecture de la figure.

La Figure 87a présente un schéma des hauteurs de couches attendues autour d'une marche de SiC, avec du 2LG au plus proche du bord de la marche et du 1LG lorsque l'on s'éloigne de celle-ci. L'image topographique (Figure 87b et c) montre une marche d'un échantillon de EG dont la hauteur est d'environ 6 nm. La phase correspondante (Figure 87d) révèle un changement de matériau à proximité de la marche. Sur la coupe, il est possible de voir un effet de pointe à la transition entre le haut et le bas de la marche, dû à la grande différence de hauteur en ce point, par rapport au reste de la surface de l'échantillon. Les mesures de hauteur montrent la présence d'une couche supplémentaire en haut de la marche (proche de -0,42 nm de différence). En bas de la marche, un différentiel de hauteur de +0,1 nm est observé. Cette différence pourrait être issue de la sublimation de deux couches de Si-C, créant alors un différentiel de  $-0,42 + 2 \times 0,25 = 0,08$  nm.

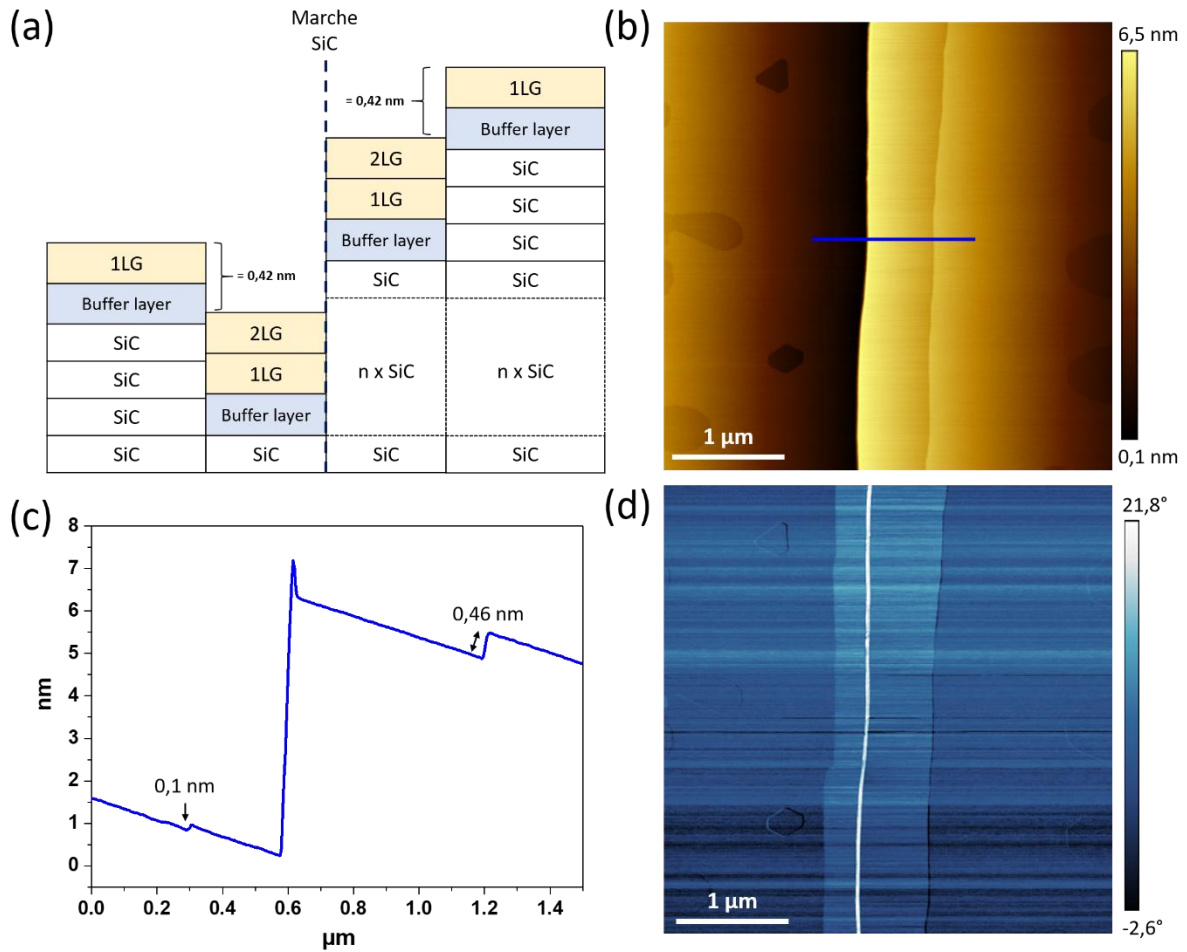


Figure 87 : (a) Schéma d'un bord de marche de EG. (b) Image de la topographie d'une marche en mode tapping AFM et (d) l'image de phase associée. (c) Coupe selon la ligne bleue visible sur (b).

Ce résultat illustre une fois de plus que même si une explication des différences de hauteur est la sublimation de bicouche de Si-C et de feuillet de carbone, et si la phase permet de voir des changements à la surface du matériau, il est important de coupler ces images avec une autre technique de caractérisation afin de confirmer la présence de graphène et de déterminer le nombre de couches. Une solution largement utilisée pour confirmer la présence de graphène et estimer le nombre de couches présentes est la spectroscopie Raman.

## 2.2. Couplage spectroscopie Raman et AFM pour l'identification du FLG

Dans cette étude, nous utiliserons les notations suivantes lors de l'interprétation des spectres Raman :  $I$  pour l'Intensité d'un pic,  $A$  pour son Aire et FWHM (Full-Width at Half-Maximum) notée  $\Gamma_{2D}$  pour sa largeur à mi-hauteur. Derrière cette notation s'ajoutera le pic concerné. Par exemple, pour désigner l'intensité du pic 2D, on notera  $I_{2D}$  et pour noter le rapport entre l'aire de deux pics, on notera  $A_{2D}/A_G$ .

Dans le chapitre 2, partie 2.1.2, les spectres Raman du EG et du substrat de SiC ont déjà été présentés. Nous avons vu que les spectres Raman pouvaient apporter de nombreuses informations sur le matériau sondé, telles que les espèces chimiques présentes, leur concentration, l'état de contrainte, le dopage ou le désordre structural. Dans le cas du graphène, le spectre Raman peut également apporter des informations sur le nombre de feuillets de graphène présents.

### 2.2.1. Généralités sur la spectroscopie Raman des 1LG et FLG de graphène épitaxié

Dans la littérature, plusieurs méthodes sont proposées afin d'identifier le nombre de couches d'un graphène. L'une des méthodes les plus utilisées était l'étude du rapport des intensités des pics 2D et G ( $I_{2D}/I_G$ ). Pour des FLG, plus le nombre de couches augmente, plus ce rapport sera faible. Cependant, cette méthode, simple à appliquer, a été largement critiquée car elle peut donner des résultats opposés dans beaucoup de situations et donc n'est pas rigoureuse. Premièrement, il est plutôt conseillé d'utiliser l'aire du pic G plutôt que son intensité. En effet, les phénomènes physiques entraînant un changement d'aire ou de FWHM ont chacun une signification et sont bien mieux compris, l'intensité du pic G ( $I_G$ ) n'étant qu'une combinaison de ces deux paramètres. Par exemple, une augmentation du dopage du graphène entraînera une diminution de FWHM sans modifier l'aire  $A_G$ . L'intensité du pic augmentera donc, mais sans qu'il y ait eu une augmentation du nombre de couches de graphène. Ferrari *et al.* [164] recommandent donc d'utiliser  $A_G$  pour la caractérisation du nombre de couches de graphène. De même, un changement des contraintes physiques dans le graphène entraîne une modification de l'intensité  $I_G$ . Or, dans le cas de nos échantillons de EG sur carbure de silicium, de fortes tensions mécaniques sont induites dans le graphène. Il faut donc que celles-ci n'influencent pas la manière dont le nombre de couches de graphène est déterminé.

Les valeurs de  $A_G$  des spectres Raman restent tout de même dépendantes de l'intensité du signal Raman mesuré. Pour comparer différents échantillons de graphène entre

eux, il est donc impératif de définir une référence d'intensité pour normaliser les résultats. Certains groupes de recherche utilisent le signal du substrat car il permet d'avoir directement une référence présente dans la cartographie et donc d'obtenir des mesures dans exactement les mêmes conditions. Cette méthode est par exemple utilisée pour les mesures du nombre de couches dans des graphènes exfoliés mécaniquement et transférés sur des substrats de SiO<sub>2</sub>/Si [219]. L'intensité du pic de silicium sert alors de référence, mais cette méthode doit être prise avec précaution puisque le signal du silicium dépend de la longueur d'onde utilisée, ainsi que de l'orientation cristalline du Si et de son épaisseur. Dans le cas du EG/SiC, le substrat de SiO<sub>2</sub>/Si n'étant pas disponible sur la cartographie, Bayle *et al.* [166] proposent d'utiliser un échantillon de graphite pyrolytique hautement orienté (Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG)) comme référence. L'aire de la bande G du HOPG ( $A_G^{\text{HOPG}}$ ) sert alors de valeur de normalisation. L'utilisation de cette méthode demande de prendre des précautions, puisque le spectre de référence n'est pas pris sur le même échantillon que la cartographie ; les conditions expérimentales doivent donc être parfaitement reproduites. C'est cette méthode qui a été privilégiée.

### 2.2.2. Utilisation de la largeur à mi-hauteur (FWHM)

Une autre méthode utilisée dans la littérature pour déterminer le nombre de couches de FLG est l'observation des changements de forme et de largeur du pic 2D via l'étude de la FWHM ( $\Gamma_{2D}$ ). Le pic 2D provient d'un processus de diffusion Raman de deux phonons de vecteur d'onde opposé [164], parfois appelé « mode de respiration intercouche » du graphène. Dans le cas de 1LG, ce pic aura une forme symétrique de type Lorentzien (Figure 88a). Mais dans le cas d'un empilement multicouches de graphène, les vibrations des atomes de chaque couche vont être influencées par celles des couches avoisinantes. Les atomes d'une même couche vont osciller de manière collective, tandis que les atomes de la couche adjacente oscilleront en opposition de phase, créant une modulation périodique de la distance entre les couches. Cela se traduira par une modification de la forme du pic 2D. Pour du 2LG, le pic 2D sera formé de 4 composantes visibles sur la Figure 88b. L'empilement des deux couches de graphène cause une séparation des bandes  $\pi$  et  $\pi^*$  qui sont alors séparées en 4 (Figure 88c) et impliquant alors 4 phonons comme l'ont particulièrement bien décrit Ferrari *et al.* [164].

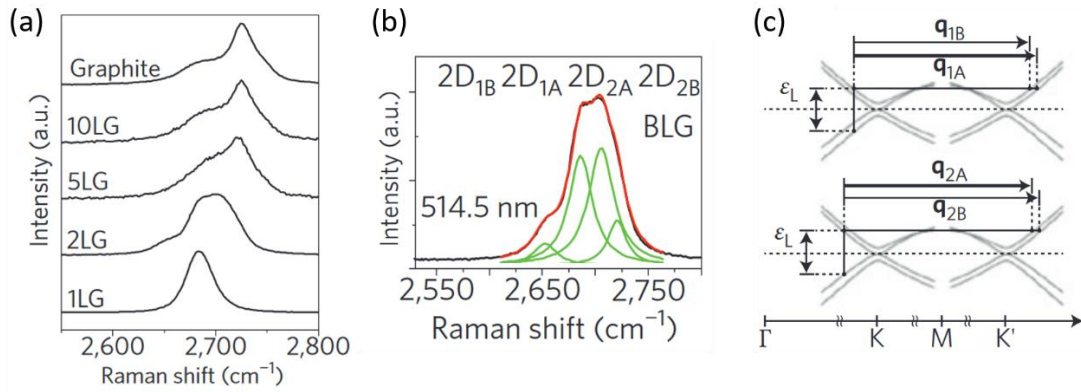


Figure 88 : (a) Spectre Raman du pic 2D en fonction du nombre de couches de graphène. (b) Pic 2D d'un 2LG avec en rouge le fit total et en vert les composantes Lorentziennes individuelles. Les vecteurs d'onde des phonons correspondants sont montrés sur (c). Tiré de [164], mesure faites avec un laser 514 nm.

Grâce à cela, il est donc possible de différencier le 1LG des 2LG et plus. La présence des 4 composantes va élargir le pic et donc une classification des spectres en fonction de  $\Gamma_{2D}$  permettra de discriminer les 1LG. Les spectres d'une cartographie dont les  $\Gamma_{2D}$  seront comprises entre 30 et 40  $\text{cm}^{-1}$  seront attribués à du 1LG et les spectres dont les  $\Gamma_{2D}$  sont supérieurs à 45  $\text{cm}^{-1}$  à du 2LG et plus [220].

La méthode est appliquée sur un échantillon de EG et montrée sur la Figure 89. Une image AFM et une cartographie Raman sont effectuées sur la même zone d'un échantillon de graphène (Figure 89a et b). Plus la  $\Gamma_{2D}$  d'un spectre Raman sera élevée, plus le point apparaîtra en blanc sur la cartographie. Nous remarquons que des bandes grises/blanches se superposent avec les marches de SiC. De même, les zones de défauts du EG donnent des îlots gris/blancs sur la cartographie Raman. Les spectres Raman d'une zone claire et d'une zone sombre (croix rouge et croix bleue sur la Figure 89b) sont montrés sur la Figure 89c et d. Entre la zone sombre et claire,  $A_G$ ,  $I_G$  et  $\Gamma_{2D}$  augmentent et le pic 2D passe d'une forme symétrique à asymétrique. Toutes ces informations nous permettent d'affirmer la présence de 1LG et 2LG et plus. En calculant la part des spectres présentant une  $\Gamma_{2D}$  entre 30 et 40  $\text{cm}^{-1}$  et ceux pour lesquels  $\Gamma_{2D}$  est supérieure à 40  $\text{cm}^{-1}$ , 59% de la surface est couverte de 1LG et 41% de 2LG et plus. Ces valeurs correspondent aux résultats attendus pour ce type d'échantillon.

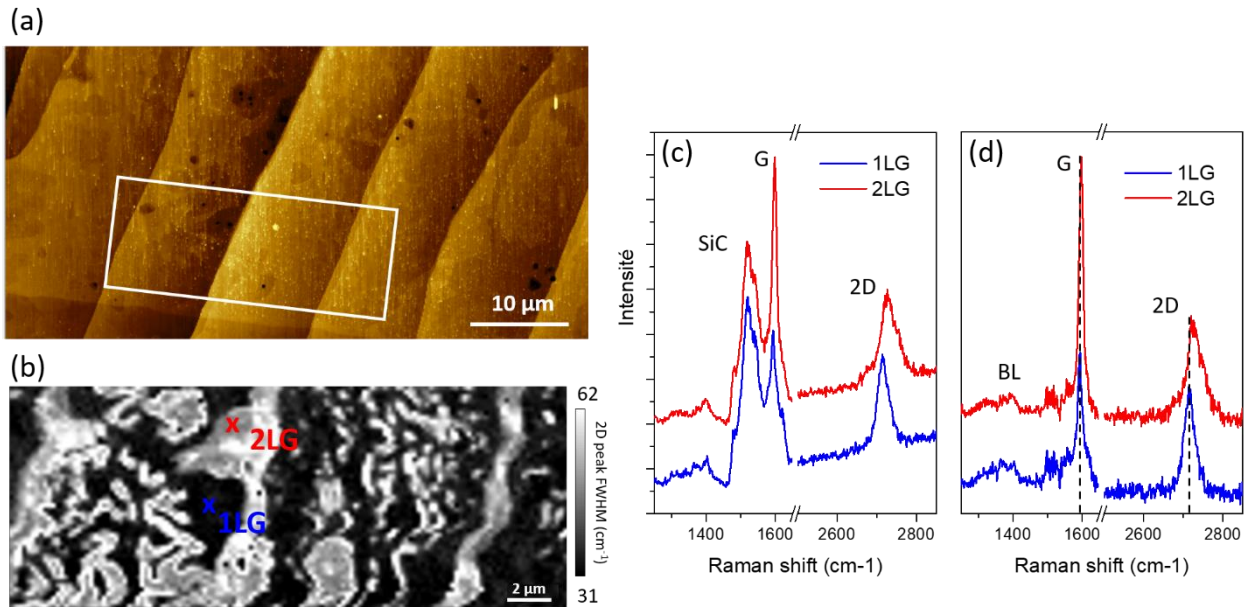


Figure 89 : (a) Image de la topographie d'un EG en mode tapping AFM. (b) Cartographie Raman de la FWHM ( $\Gamma_{2D}$ ) de la zone délimitée par le rectangle blanc visible sur (a). (c) Spectre Raman d'un 1LG et d'un 2LG tirés de la cartographie présentée en (b). (d) Les deux mêmes spectres Raman mais avec une soustraction du signal du substrat de SiC en (d).

Il faut cependant faire attention à un point : un élargissement de la bande 2D et un changement de sa forme seront les signes d'un changement de 1LG à 2LG et plus, mais l'inverse ne sera pas forcément vrai. En effet, il a été montré par Kim *et al.* [221] que selon l'angle de rotation entre deux couches de graphène,  $\Gamma_{2D}$  peut varier dans une gamme allant de valeurs inférieures à la  $\Gamma_{2D}$  d'une monocouche jusqu'au double de celle-ci. Leurs résultats, effectués sur des échantillons de graphène CVD superposés sur des grilles de TEM et ensuite analysés par Raman (633nm), sont visibles sur la Figure 90. Ils expliquent que la rotation entraîne une modification de la structure de bande puisque le chevauchement des cônes de Dirac des deux couches de graphène change. En spectroscopie Raman, cela modifie la diffusion inter-vallée des phonons et donc modifie la bande 2D. D'autres travaux confirment aussi que pour deux couches de graphène et plus,  $\Gamma_{2D}$  et le rapport  $I_{2D}/I_G$  sont dépendants de l'angle de rotation existant entre les feuillets [222], [223]. L'utilisation de  $\Gamma_{2D}$  requiert donc une bonne connaissance des échantillons étudiés et ne pourra pas, à elle seule, permettre d'affirmer la présence ou l'absence de 1LG ou de 2LG et plus.



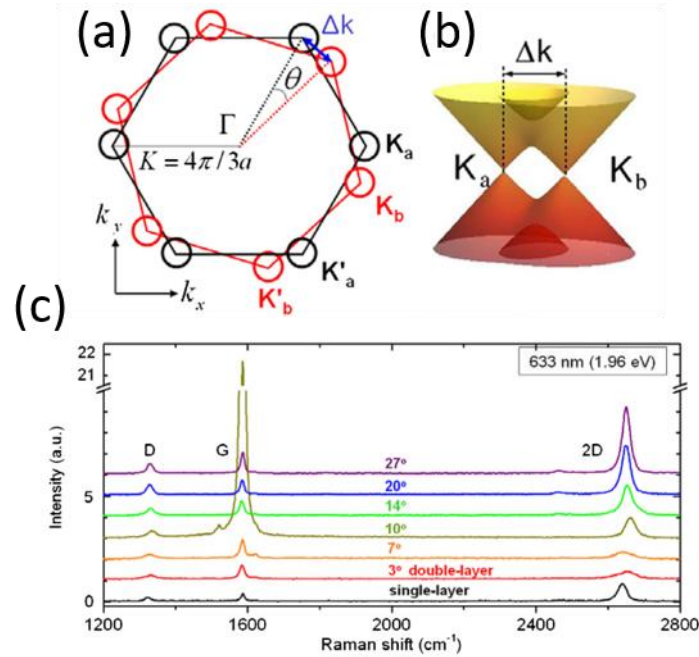


Figure 90 : Structure de bande électronique et processus de diffusion Raman dans le 2LG en rotation. (a) Zone de Brillouin de deux couches de graphène tournées l'une par rapport à l'autre d'un angle  $\theta$  et (b) l'exemple de chevauchement de deux cônes de Dirac induit par cette rotation. (c) Spectres Raman de 2LG et 1LG pour différents angles de rotation (laser de longueur d'onde 633 nm). Tiré de [221].

### 2.2.3. Comparaison des différentes méthodes

Un comparatif des résultats obtenus avec les trois méthodes d'analyse du nombre de couches de graphène sur une cartographie Raman d'un de nos échantillons est montré sur la Figure 91. Les images AFM (Figure 91a et b) montrent deux marches de SiC avec des zones bleu clair à la phase en bord de marche, mais aussi en centre de terrasse. Dans l'ensemble, les cartographies Raman révèlent les mêmes zones d'intérêt quelle que soit la méthode utilisée. Les zones bleu foncé de la phase présentent au Raman le rapport  $A_G/A_G^{\text{HOPG}}$  et la  $\Gamma_{2D}$  les plus faibles ainsi que le rapport  $I_{2D}/I_G$  le plus élevé. Les zones de 1LG identifiées à l'AFM sont donc bien les mêmes que celles identifiées par spectroscopie Raman.

Il faut tout de même noter que le laser, dans les conditions expérimentales de ces acquisitions, sonde une surface d'environ  $0,8 \mu\text{m}$  de diamètre avec un pas de mesure de  $0,2 \mu\text{m}$ . Cela signifie que certains spectres correspondent à des zones où 1LG et 2LG se superposent. Les spectres obtenus sont donc la moyenne sur la zone sondée des phénomènes vibrationnels correspondant à du 1LG, du 2LG, voire 3LG ou plus.

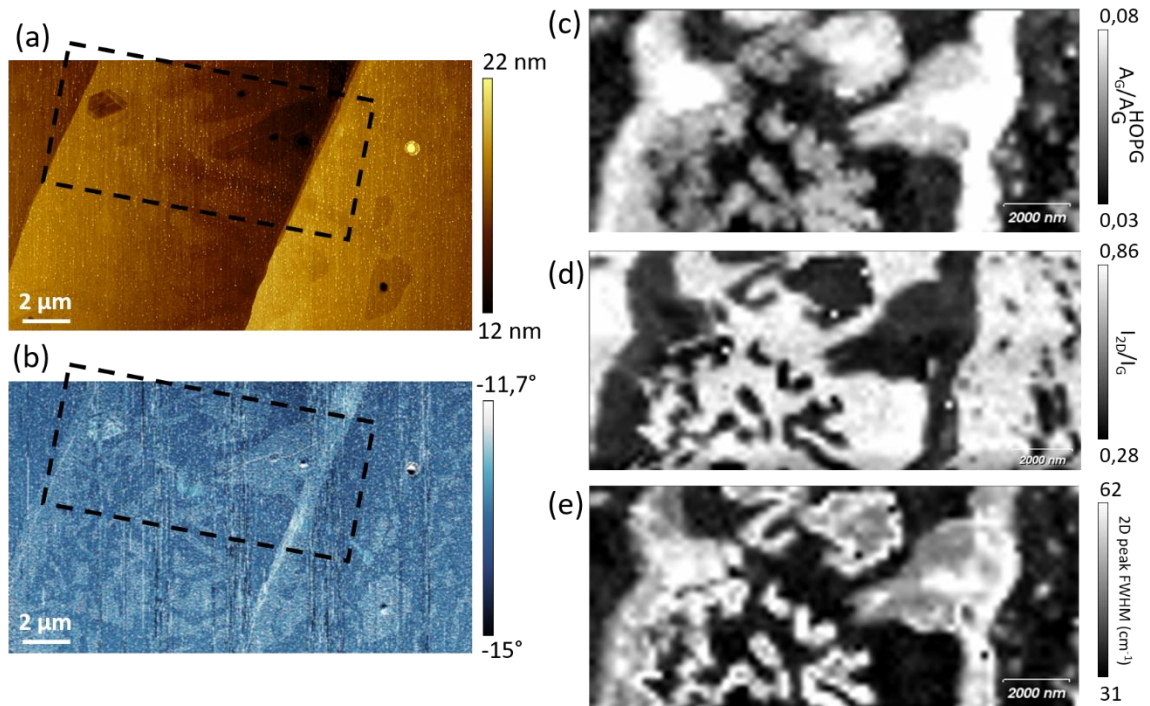


Figure 91 : (a) Image de la topographie d'un EG en mode tapping AFM et (b) son image de phase associée. Cartographie Raman (c) de  $A_G/A_G^{HOPG}$ , (d) de  $I_{2D}/I_G$  et (e) de  $FWHM(\Gamma_{2D})$  de la zone délimitée par le rectangle en pointillé noir visible sur (a) et (b).

Il ressort des différentes lectures bibliographiques et des études faites sur nos échantillons que le décompte du nombre de couches de graphène par cartographie Raman est possible, mais demande de prendre de nombreuses précautions. Une bonne connaissance des échantillons, de leurs conditions de synthèse et de mesure est impérative. Une analyse des spectres Raman et des paramètres de chaque bande doit aussi être réalisée. Le couplage avec d'autres méthodes de caractérisation est fortement recommandé. Pour des échantillons de graphène CVD ou de graphène exfolié mécaniquement (transféré sur Si/SiO<sub>2</sub>), il est conseillé de combiner les résultats avec des mesures de contraste optique [166]. Alternativement, l'empilement des couches de graphène peut être caractérisé par microscopie électronique en transmission (TEM) [221] ou par microscopie à effet tunnel (STM). Dans le cadre de cette thèse, les échantillons ne pouvant pas être transférés sur un autre substrat et le STM demandant un investissement trop important, ce sont les caractérisations AFM qui ont été choisies.

#### **2.2.4. Application de la méthode pour une électrode de graphène épitaxié**

Avant toute électropolymérisation de MIP, la méthode de couplage AFM et spectroscopie Raman est appliquée à nos électrodes de graphène épitaxié. Un exemple de résultat est montré sur la Figure 92. Un rappel de la forme de nos électrodes est donné sur la Figure 92a. Afin de simplifier le travail d'identification des zones de caractérisation, nous nous plaçons à l'interface entre le graphène et le substrat, comme indiqué par le carré rouge (Figure 92a). Les Figure 92b et c montrent les images AFM topographiques et de phase de la surface de l'électrode de graphène.

Dans l'image AFM topographique (Figure 92b), deux zones distinctes sont visibles, séparées par une fine ligne traversant l'image. Il s'agit de la délimitation entre l'électrode de graphène et le substrat de SiC sur lequel la gravure plasma a été effectuée. Les marches de SiC sont nettement visibles, parallèles et espacées d'environ 5 à 10  $\mu\text{m}$ . Cette image permet de confirmer l'homogénéité du « step bunching » de l'échantillon sur une surface conséquente (80x80  $\mu\text{m}$ ).

L'image de phase (Figure 92c) permet une distinction encore plus nette de la surface couverte de graphène et celle où la gravure plasma a été effectuée. Les zones bleu clair apparaissent aux mêmes emplacements que les marches de SiC identifiées sur l'image topographique, confirmant que même après photolithographie et dissolution des résines en salle blanche, il est toujours possible d'identifier rapidement les zones de 2LG.

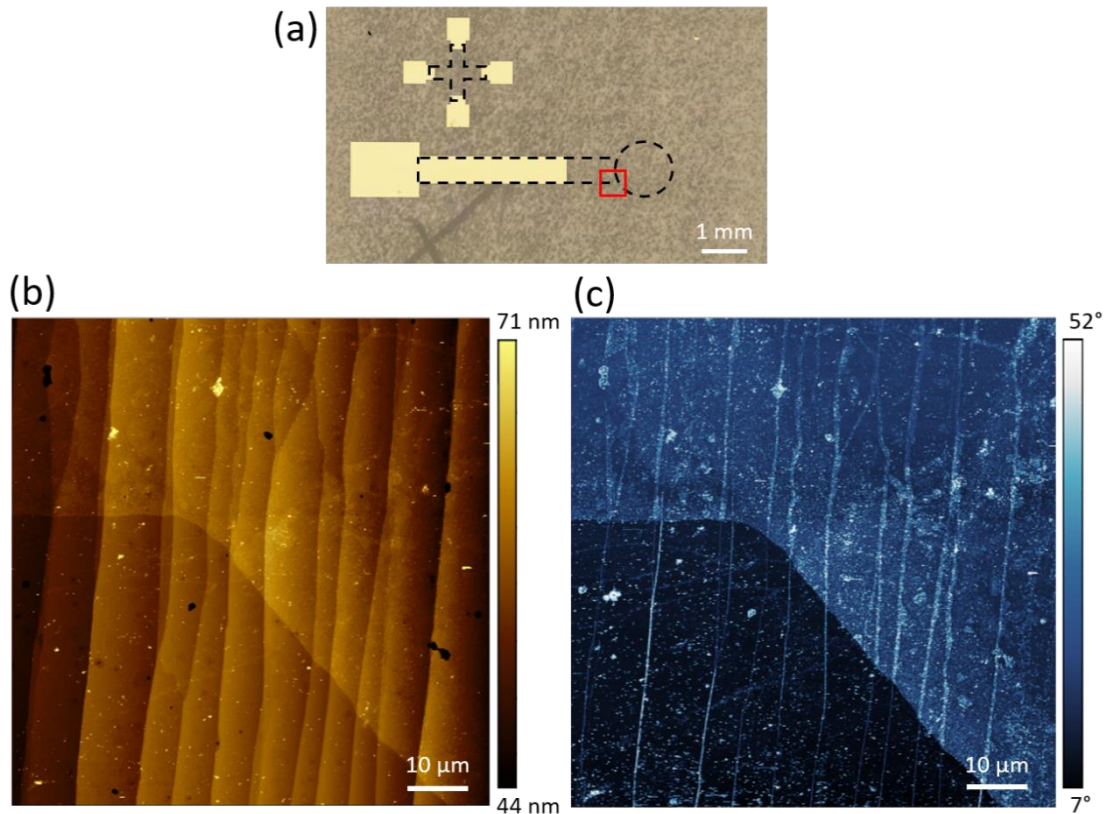


Figure 92 : (a) Image au microscope optique d'une électrode de EG métallisée et lithographiée. Les pointillés noirs délimitent les surfaces couvertes par du graphène. Le carré rouge sert de repère pour situer l'emplacement des images AFM. (b) Image AFM de la topographie d'une électrode de EG à l'interface entre le graphène et le substrat et (c) son image de phase associée.

Une cartographie Raman est effectuée sur la même zone. La superposition des résultats AFM et Raman est montrée sur la Figure 93a, avec le détail de la cartographie présenté sur la Figure 93b. Trois zones principales y sont visibles, une bleue, une vert-jaune et une rouge. Un spectre Raman représentatif de chaque zone est montré sur la Figure 93c. Les spectres Raman ont la signature typique du substrat de SiC, d'un 1LG et d'un 2LG respectivement. Les mêmes zones de croissance de 2LG identifiées à l'AFM sont donc confirmées par spectroscopie Raman, validant l'identification de zones d'intérêt sur de grandes surfaces de graphène. Les électrodes ainsi caractérisées sont ensuite utilisées pour réaliser une croissance de MIP par CV.

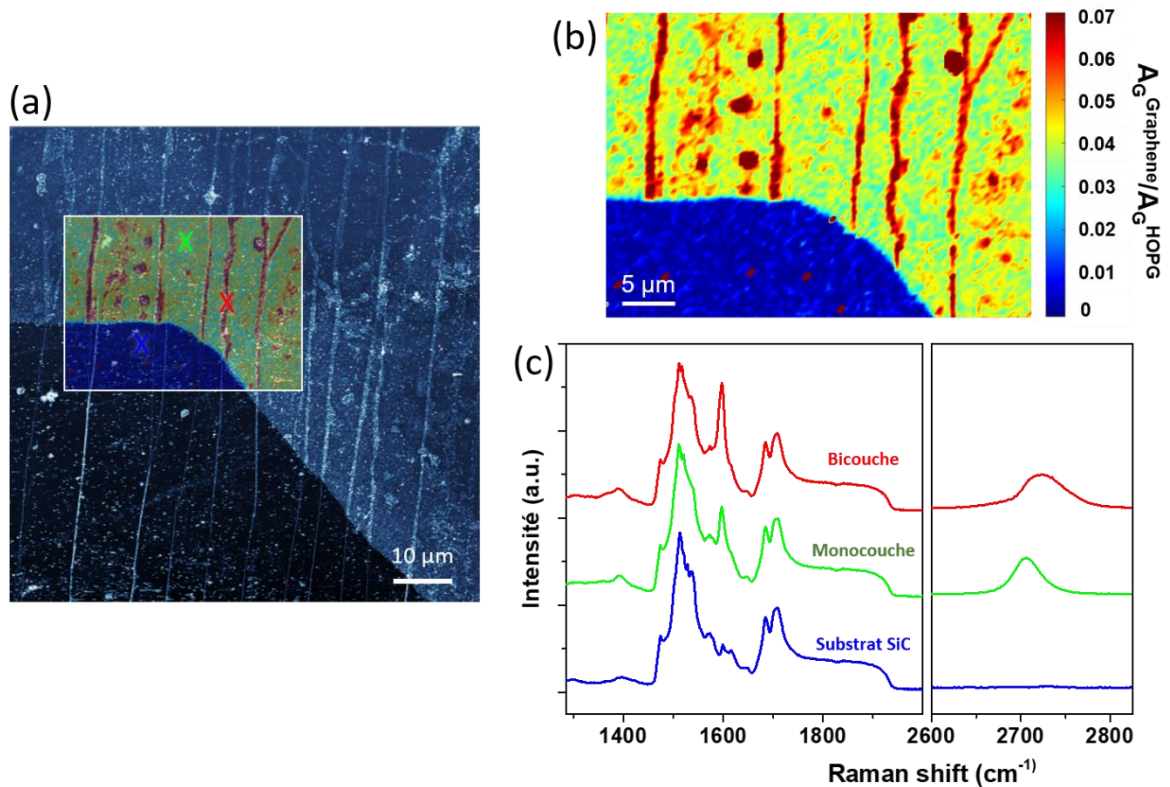


Figure 93 : Exemple d'un l'échantillon de graphène sur SiC (a) Superposition d'une cartographie Raman et de l'image de phase AFM montrée sur la Figure 92. (b) Cartographie Raman de  $A_G/A_G^{HOPG}$  de l'électrode d'EG montrée sur la Figure 92. (c) Spectres Raman des trois types de zones visibles sur la cartographie Raman et tirés des emplacements des croix de la même couleur visible sur (a).

### 3. Croissance de MIP-PPy sur électrode de graphène épitaxié

L'électropolymérisation de polymères à empreintes moléculaires (MIP), sélectifs de l'isoproturon, sur graphène épitaxié ont été réalisées dans une solution de 10 mM de pyrrole, 1 mM d'isoproturon, 0,1 M de  $LiClO_4$  avec un mélange eau/éthanol à 80%/20% par voltampérométrie cyclique entre 0 et 0,9 V/réf à 10 mV/s. L'étude est menée à différentes étapes du processus de formation du MIP sur EG.

#### 3.1. Croissance par voltampérométrie cyclique

La Figure 94 présente le voltampérogramme d'une croissance de MIP-isoproturon sur graphène épitaxié. Tout comme sur graphène CVD, la polymérisation du polypyrrole (PPy) commence autour de 0,8 V/réf. Les mesures AFM montrent une épaisseur de 8 nm après 1 cycle et 43 nm après 5 cycles. Le MIP obtenu est donc très fin. Aucune déconnexion de l'électrode n'a été observée. Les MIP/EG semblent donc mieux adhérer au substrat que le MIP/graphène CVD.

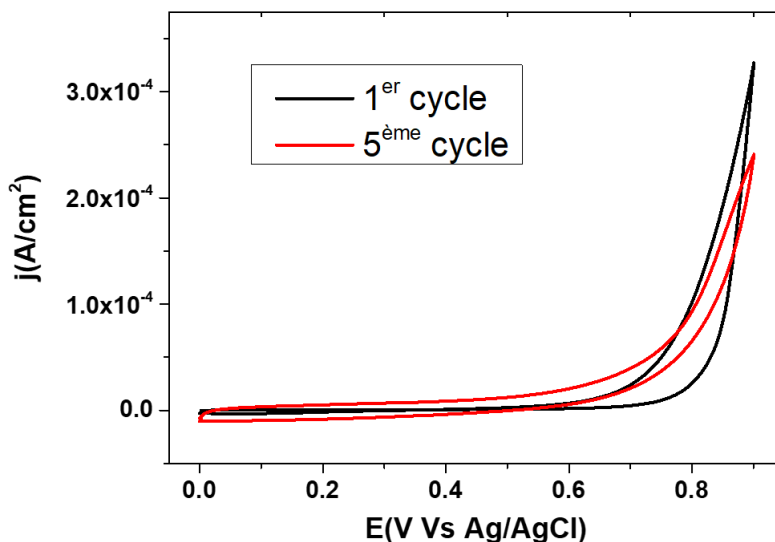


Figure 94 : Croissance de MIP par CV sur graphène épitaxié. Voltampérométrie de l'électropolymérisation, 5 cycles de 0 à 0,9 V/réf à 10 mV/s.

La surface de l'électrode, sondée à l'AFM, avant et après électropolymérisation, est visible sur la Figure 95. Avant électropolymérisation (Figure 95a), la surface montre les caractéristiques typiques du graphène épitaxié. Après 1 cycle d'électropolymérisation (Figure 95b), des zones du MIP apparaissent plus sombre notamment en bord de marche aux emplacements où du FLG avait été identifié. Après 5 cycles (Figure 95c), les zones précédemment beaucoup plus sombres ne sont plus présentes. Il semble donc que le MIP, après le premier cycle, soit moins épais sur le FLG que sur le 1LG mais que cette différence ne soit quasiment plus visible après plusieurs cycles.

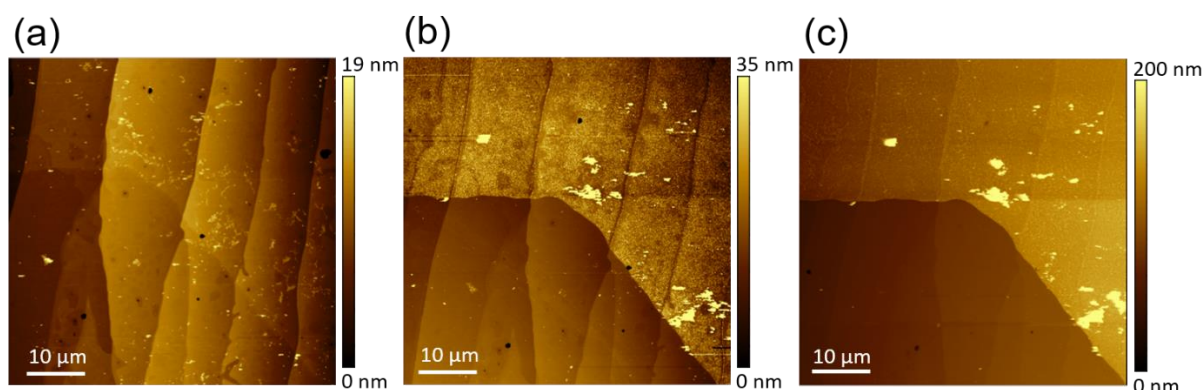


Figure 95 : (a) Image topographique AFM d'une électrode de EG avant électropolymérisation. (b) Image topographique AFM de la même zone après 1 cycle et (c) après 5 cycles d'électropolymérisation. Ces images sont réalisées au même endroit que les caractérisations de la Figure 93.

### 3.2. Mesures locales des épaisseurs de MIP

Des mesures AFM plus précises ont donc été réalisées sur ces zones d'intérêt après un cycle d'électropolymérisation. Un exemple est montré sur la Figure 96a. Les hauteurs de MIP moyennes sont mesurées autour d'une marche de SiC où du FLG avait été identifié avant électropolymérisation. Les quatre zones identifiées sur la Figure 96b sont donc respectivement : 1) un MIP sur 1LG, 2) un MIP sur FLG en bas d'une marche de SiC, 3) un MIP sur FLG en haut d'une marche de SiC et 4) un MIP sur 1LG. Il s'agit d'une situation exactement comme celle décrite sur la Figure 87a. La différence de hauteur de MIP entre les zones de 1LG et 2LG, si la croissance avait été uniforme, aurait dû être au maximum à environ 1 nm. Or, une différence de 10 nm est observée entre ces zones. Pour un MIP d'épaisseur moyenne de 8 nm au premier cycle, une différence locale aussi importante pourrait signifier une cinétique de croissance du MIP différente entre 1LG et FLG.

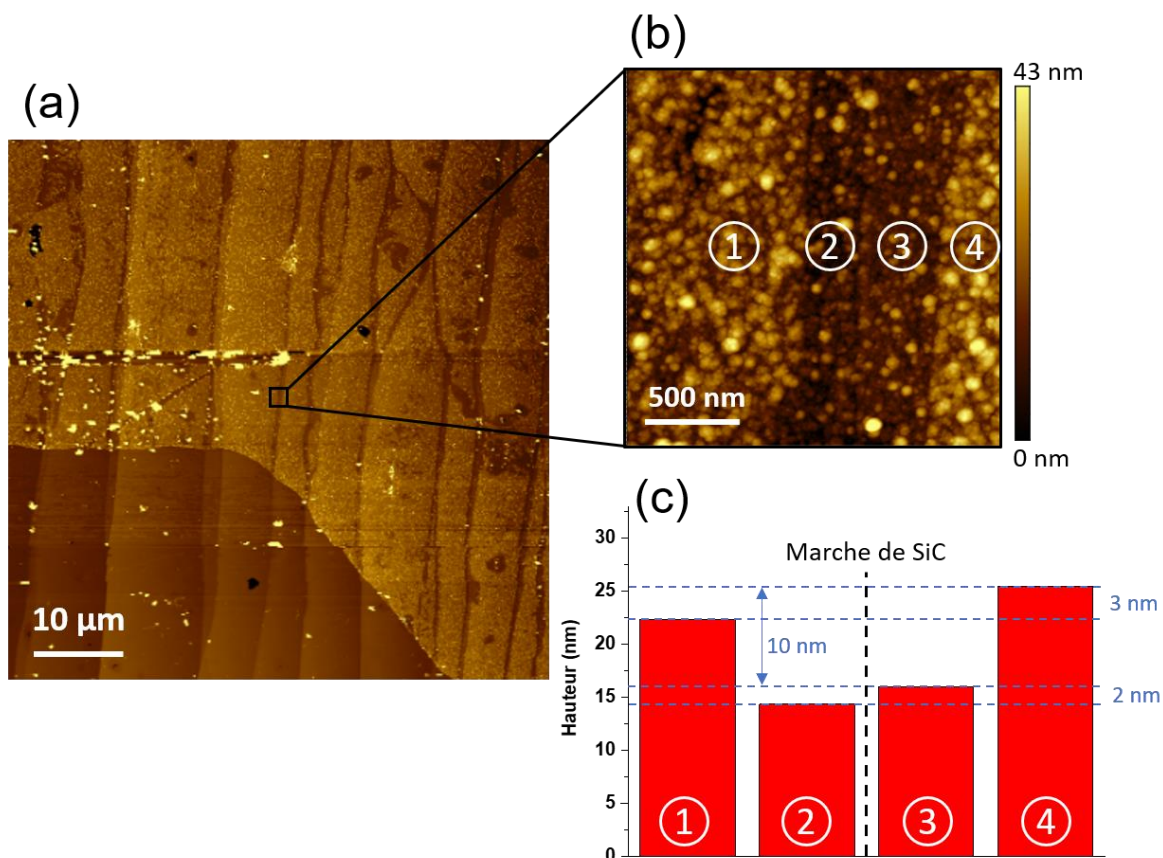


Figure 96 : (a) Image AFM du MIP sur EG après un cycle d'électropolymérisation. (b) Zoom sur un bord de marche de SiC. (c) Histogramme des hauteurs moyennes mesurées sur les quatre zones identifiées sur (b).

Les croissances ont été répétées sur d'autres électrodes et le résultat est toujours le même : la croissance du MIP est plus élevée sur 1LG et la rugosité de surface du MIP est plus importante, avec une rugosité de 3,8 nm pour les zones de 1LG contre 1,6 nm pour celles de

2LG. Les différentes hypothèses expliquant ce phénomène seront discutées dans la partie 4 de ce chapitre.

### 3.3. Extraction de l'isoproturon et dégradation du MIP

Comme pour les MIP/graphène CVD, des extractions de l'isoproturon ont été réalisées sur les électrodes de MIP/EG. La Figure 97 présente le voltampérogramme des 25 cycles d'extraction du MIP. Le signal diminue au cours des cycles avec de très nettes différences pour les trois premiers cycles. Le pic visible un peu après 1 V/réf, qui disparaît après 7 cycles, est attribué à l'oxydation de l'isoproturon, montrant la bonne extraction du MIP. Un deuxième pic, visible à 1,4 V/réf et s'atténuant lui aussi au fur et à mesure des cycles, est attribué à une pollution d'or. La solution d'extraction utilisée au moment de la mesure présentée Figure 97 étant constituée à 70% d'éthanol et 30% d'eau, l'hypothèse d'un contact par capillarité entre l'électrolyte et la métallisation du graphène est supposée. En effet, des mesures électrochimiques réalisées en plongeant les métallisations d'or ont révélé un pic apparaissant à ce même potentiel.

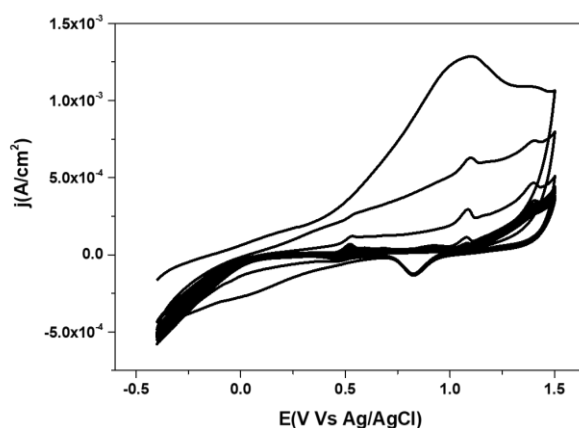


Figure 97 : Voltampérogramme d'extraction, CV 25 cycles, de -0,4 à 1,5 V/réf dans  $H_2SO_4$  0,1M 70% éthanol 30% eau à 100 mV/s.

Les images au microscope optique après 1 cycle, après 5 cycles d'électropolymérisation et après extraction sont montrées sur la Figure 98. Après 1 cycle (Figure 98a), le MIP est trop fin pour qu'il soit observé par mesures optiques. Après 5 cycles (Figure 98b), le MIP est visible et des lignes noires apparaissent au centre de l'électrode et à la base de celle-ci. Après extraction (Figure 98c), le MIP s'est fortement assombri et les lignes noires couvrent l'ensemble de la surface de l'électrode. Des images AFM ont été réalisées afin de caractériser ces motifs apparaissant à la surface du MIP. La Figure 98d montre la topographie de surface de l'échantillon à l'interface entre le MIP et le substrat. Il est possible de voir des crêtes d'un demi-micromètre de largeur qui traversent la surface. La Figure 98e permet de voir une coupe perpendiculaire à une de ces crêtes, révélant une hauteur d'une



centaine de nanomètres. Une deuxième coupe parallèle à celle-ci (en rouge sur la Figure 98d), montre que cette crête suit le prolongement d'une marche de SiC.

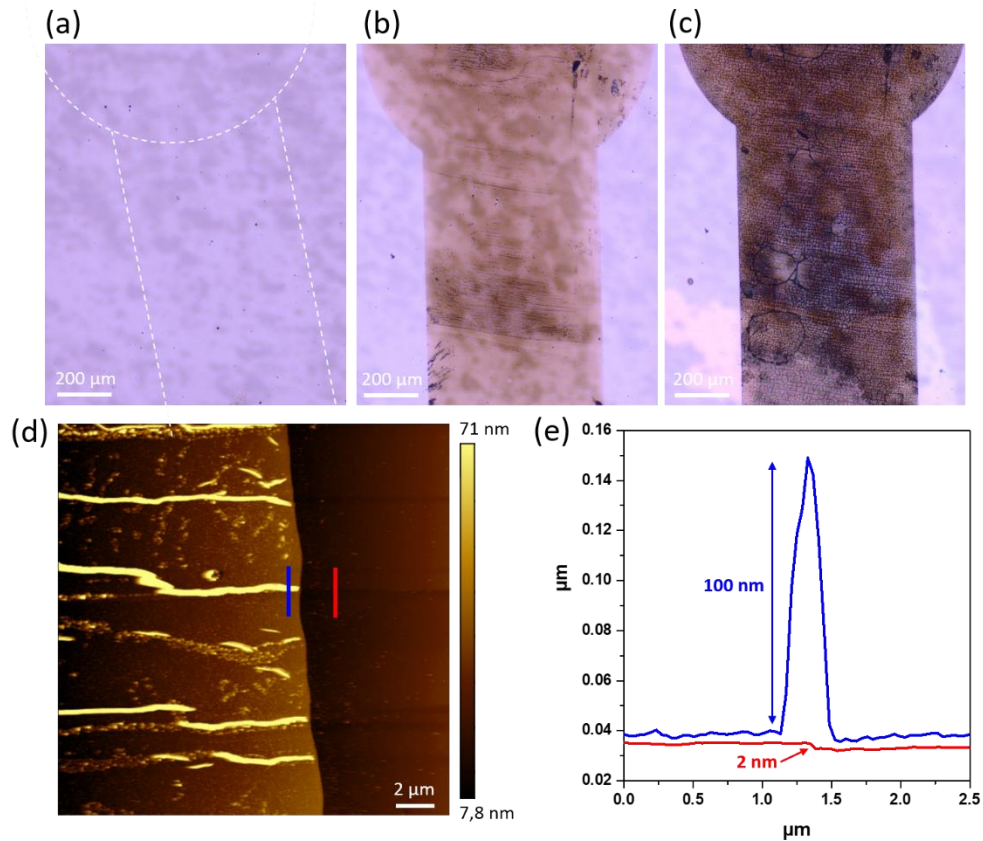


Figure 98 : Image au microscope optique de l'électrode de graphène épitaxié (a) après 1 cycle d'électropolymérisation, (b) après 5 cycles d'électropolymérisation et (c) après 25 cycles d'extraction. (d) Image topographique AFM du MIP/EG à l'interface entre l'électrode et le substrat. (e) Coupe AFM le long des deux traits (rouge et bleu) visibles sur (d).

Pour confirmer cela, un comparatif plus précis avant/après extraction est montré sur la Figure 99a et b. Il est possible d'observer que les motifs apparaissant après extraction suivent les bords de marche de SiC visibles sur le MIP après 5 cycles d'électropolymérisation. D'autres motifs perpendiculaires relient ces crêtes entre elles.

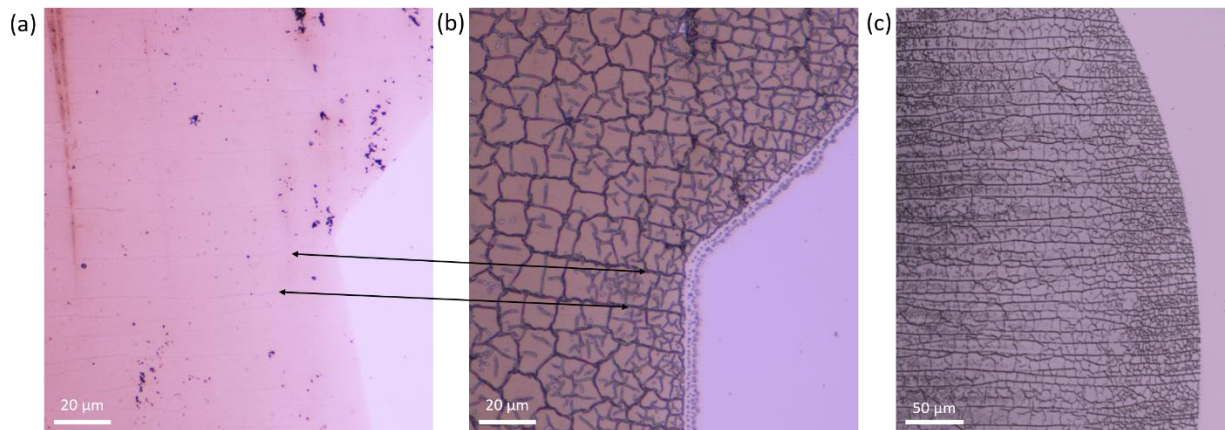


Figure 99 : Image au microscope optique de l'électrode de graphène épitaxié (a) après 5 cycles et (b) après 25 cycles d'extraction. Les flèches servent de repères pour désigner deux marches de SiC. (c) Exemple du même résultat pour une autre électrode d'EG.

Au vu des résultats présentés dans le chapitre 4, il semble fort probable que les motifs observés soient des gonflements du MIP, comme ceux observés sur MIP/graphène CVD. En effet, l'extraction opérée à un potentiel de 1,5 V/réf excède le seuil correspondant à l'observation des gonflements lors des études menées sur carbone vitreux (au-delà de 1,15 V/réf). Ce seuil marque le début de la production d'O<sub>2</sub> et l'apparition des gonflements. Cependant, dans le cas des électrodes d'EG, ces gonflements ne semblent pas privilégier des configurations en forme de donuts ou des répartitions aléatoires comme c'est le cas sur le carbone vitreux et le graphène CVD (Figure 67 et Figure 71). Au contraire, ils sont privilégiés sur le long des marches de SiC.

Les observations issues des résultats obtenus lors des croissances de MIP sur le graphène épitaxié ont révélé deux phénomènes significatifs :

- Un démarrage de la croissance du MIP qui semble être plus faible sur les zones de FLG
- L'apparition de gonflements en fin de croissance et après extraction, similaires à ceux observés sur le graphène CVD, mais qui semblent être privilégiés sur les zones de FLG

Ces deux observations ont suscité notre intérêt pour une étude plus approfondie des propriétés physiques et électrochimiques du graphène épitaxié afin de mieux comprendre ces phénomènes.

## 4. Discussion sur les propriétés locales du graphène épitaxié

Avant d'entamer toute discussion, il semble intéressant de faire un état de l'art sur les propriétés électrochimiques du graphène ainsi que sur les paramètres pouvant modifier localement ces propriétés. Nous aborderons dans un premier temps, les méthodes de synthèse du graphène, puis nous nous concentrerons plus précisément sur le cas du graphène épitaxié.

### 4.1. Etat de l'art sur les propriétés électrochimiques du graphène

Dans la littérature, on trouve de nombreux paramètres différents qui influencent l'électroactivité d'un matériau carboné tel que le graphène. Le plus souvent évoquée et étudiée est la présence de défauts. La Figure 100 permet de définir les termes pour la suite de ce chapitre avec un exemple de plan de graphène. Le plan de graphène (basal plane en anglais) désigne le plan qui contient tous les atomes de carbone et qui est parallèle à la surface du substrat. C'est la partie du graphène où se déroulent la plupart des propriétés remarquables du graphène, qu'elles soient électroniques, optiques ou mécaniques. Elle s'oppose aux bords de plan, dont les propriétés seront différentes, puisqu'ils n'ont plus la même structure atomique. La Figure 100 montre aussi un des différents types de défauts possibles, ici : une lacune d'atome. Cependant, le terme « défaut » est utilisé pour désigner d'autres types de phénomènes, comme par exemple :

- Le dopage : des atomes autres que du carbone sont présents dans le graphène.
- Les dislocations : elles correspondent à des irrégularités d'alignements cristallins dans la structure du graphène.
- La fonctionnalisation chimique : il s'agit de l'attachement de groupes fonctionnels à la surface du graphène.
- Les grains de frontière : lorsque différentes zones de graphène présentent une orientation cristalline légèrement différente, des grains de frontière se forment à leurs interfaces.

Du fait que les échantillons de HOPG et de graphène exfolié mécaniquement présentent une multitude de plans de graphène et de bords facilement identifiables, ils ont été très utilisés pour étudier la différence d'électroactivité entre zones de défauts (bords) et zone sans défaut (plan basal). Plusieurs études ont démontré que les réponses de voltampérométrie cyclique des électrodes de graphène ou de HOPG sont essentiellement attribuées aux bords de plan. Il existe des différences de réactivité significatives entre les plans de graphène et les bords [224], [225]. La faible réactivité du plan basal de graphène est attribuée à sa faible densité

d'états électroniques et à l'absence de groupes fonctionnels et de sites d'adsorption [226]. Brownson *et al.* dans leur article « Electrochemistry of graphene: not such a beneficial electrode material? » [224] en sont venus à la conclusion qu'en termes de cinétique de transfert de charge et d'électroactivité, le graphite était en tout point supérieur à une électrode de graphène plane en raison de leur faible quantité de bords de plan. Ils ont souligné néanmoins qu'un transfert de charge rapide n'est pas le seul critère pour un bon matériau d'électrode.

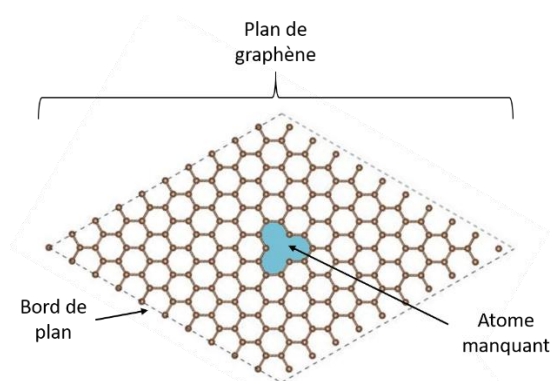


Figure 100 : Représentation d'un plan de graphène avec une lacune d'un atome de carbone. Adapté de [227].

La plupart des études traitant des propriétés électrochimiques locales du graphène correspondent à des expérimentations faites sur HOPG, le graphène exfolié mécaniquement ou le graphène CVD [224], [225], [228], [229], [230]. Nous avons trouvé très peu d'études s'intéressant à l'électrochimie sur graphène épitaxié.

Szroeder *et al.* [231] ont étudié l'activation électrochimique de la surface du graphène épitaxié en appliquant des courants anodiques, permettant ainsi de transformer un EG inactif électrochimiquement à un graphène présentant une réponse au couple redox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ . De plus, par une analyse de spectroscopie d'impédance complexe, ils émettent l'hypothèse que la diffusion des espèces en solution à l'interface avec l'EG est influencée par la morphologie locale de l'échantillon, entraînant un comportement de réseau de microélectrodes plutôt que celui d'une électrode classique. Cependant, cette étude porte sur des surfaces présentant des zones de couche tampon et non sur une surface entièrement couverte de graphène. Lim *et al.* [226] notent dans leur étude sur l'anodisation d'EG (2 V/Ag/AgCl) que plus le temps d'anodisation est long, plus la sonde  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  présente un  $\Delta E$  faible et une intensité élevée. En contrepartie, cela s'accompagne aussi d'une augmentation du signal capacitif de fond associé à des phénomènes non-faradiques. L'anodisation permet d'améliorer les performances des électrodes de EG notamment la sensibilité au pH, à l'acide nucléique, à l'acide urique, à la dopamine et à l'acide ascorbique.

Hajzus *et al.* [232] ont comparé les performances de détection de métaux lourds entre trois types d'échantillons de graphène épitaxié : du 1LG sur 6H-SiC(0001), du 2LG suspendu par intercalation d'hydrogène, et du MLG sur 4H-SiC(0001). Ces échantillons ont également subi une courte exposition à un plasma d'oxygène. L'exposition au plasma fait apparaître une bande D au Raman et entraîne une augmentation des pics C-O et C=O en XPS, ce qui suggère logiquement la formation de groupes fonctionnels oxygénés à la surface des échantillons. Les meilleures détections ont été obtenues pour les échantillons de 2LG suspendus après une exposition au plasma. De plus, ils soulignent que les électrodes de 1LG, modifiées ou non, étaient trop instables pour permettre leur utilisation pour des détections.

Ces études se concentrent sur les différences de réactivité sans faire de mesures locales des performances électrochimiques, n'apportant donc que des pistes de réflexion sur les propriétés du EG. Les outils pouvant apporter des réponses sur les différences d'activités électrochimiques à l'échelle micrométrique sont la microscopie électrochimique à balayage (Scanning ElectroChemical Microscopy : SECM) ou la microscopie cellulaire électrochimique à balayage (Scanning ElectroChemical Cell Microscopy : SECCM).

La SECM utilise une microélectrode pour balayer la surface d'un échantillon et mesurer les courants électrochimiques générés, offrant ainsi une cartographie des réactivités locales. En SECM, l'électrode est entièrement immergée dans un électrolyte. En revanche, en SECCM, l'électrode est intégrée dans une nano-pipette remplie d'électrolyte. Lorsque la pipette s'approche de la surface de l'échantillon, un contact méniscal entre la pipette et la surface se forme, donnant lieu à une microcellule électrochimique. Dans les deux cas, il est possible de sonder des surfaces d'échantillons à des échelles micrométriques voire nanométriques. Ces techniques ont été utilisées pour étudier les différences d'électroactivité entre 1LG et 2LG et plus [229], [233], [234].

Les travaux de Güell *et al.* [233] ont montré les différences d'électroactivité entre du 1LG, 2LG, 3LG et plus. Les mesures ont été réalisées en SECCM sur du graphène issu d'une croissance CVD sur nickel et ensuite transféré sur Si/SiO<sub>2</sub>. Ils ont démontré qu'une augmentation du nombre de couches engendre une augmentation de l'activité électrochimique du graphène. Le système devient réversible à partir d'un nombre suffisant de couches de graphène (environ 3 ou 4, en fonction du potentiel appliqué). Aucune différence d'électroactivité n'est observée entre du 1LG et 2LG, mais ensuite, chaque couche de graphène supplémentaire entraîne une augmentation de l'activité. Une deuxième partie de l'étude se concentre sur l'impact de l'empilement du graphène sur les performances électrochimiques. Par spectroscopie Raman, ils ont déterminé que le 2LG possède un empilement non-Bernal, dont l'absence de superposition des atomes dans l'empilement réduit

le couplage électronique intercouche, donnant une couche de graphène dont les propriétés électroniques sont similaires à celles du 1LG. Ayant des résultats très similaires pour les zones de 1LG et 2LG, ils ont conclu que le fait d'avoir une structure de bande similaire donne une performance électrochimique similaire.

De plus, ce résultat permet d'exclure l'hypothèse que la mobilité des porteurs de charge ait un fort impact sur le transfert de charge, puisqu'une augmentation de la mobilité est attendue pour du 2LG non-Bernal. En effet, l'interaction avec le substrat se traduit par une diminution de la mobilité et, dans le cas d'une 2LG non-Bernal, la couche du dessous sert d'écran à la couche de graphène supérieure, donnant alors lieu à une plus haute mobilité pour une bicouche par rapport à une monocouche. Güell *et al.* ne voient pas de différence dans les transferts de charges en SECCM, ils en concluent donc que la mobilité n'est pas le facteur le plus important dans l'hétérogénéité d'électroactivité qui existe entre les graphènes possédant différents nombres de feuillet de graphène.

Un autre facteur influence les mesures d'électroactivité : l'état de surface de l'échantillon. Par exemple, Velický *et al.* [228] ont réalisé des mesures sur une surface de HOPG qui avait été en contact avec l'atmosphère depuis plusieurs jours, puis ont gratté la surface de l'échantillon avec la micropipette de SECCM afin de réaliser de nouvelles mesures sur une surface fraîchement décollée. Cette nouvelle surface présente une différence entre le potentiel des pics anodique et cathodique de la sonde redox ( $\Delta E$ ) nettement plus faible et une constante cinétique de la réaction électrochimique  $k^\circ$  presque deux fois plus rapide que celles obtenues sur l'ancienne surface.

Nous n'avons trouvé aucun article étudiant l'électroactivité locale sur l'EG par des mesures de SECM ou SECCM. Afin de comprendre les différences de croissances du MIP entre 1LG et 2LG et plus sur nos échantillons d'EG, nous avons étudié les différents paramètres évoqués dans cet état de l'art.

## 4.2. Défauts, dopage et tension mécanique

Nous avons vu que les défauts sont la principale source de différence d'électroactivité au sein d'échantillons de graphène. L'une des manières de caractériser les défauts dans la structure cristalline du graphène est la spectroscopie Raman, à travers l'étude de la bande D. Nous cherchons donc à étudier si une différence de taux de défauts entre 1LG et FLG est présente dans nos échantillons. La Figure 101 montre des spectres Raman issus de la cartographie présentée Figure 91. Les spectres sélectionnés sont ceux présentant le  $A_G$  le plus faible (rouge) et le plus élevé (bleu) de la surface étudiée. Un spectre d'un échantillon de graphène CVD sur Si/SiO<sub>2</sub> est ajouté (en noir) pour permettre d'avoir une référence de position

des pics D, G et 2D. La bande D est bien visible pour le graphène CVD à  $1350\text{ cm}^{-1}$  comme attendu [45]. Les bandes G et 2D se situent respectivement autour de  $1590\text{ cm}^{-1}$  et  $2590\text{ cm}^{-1}$ . Pour le graphène épitaxié, les bandes D et G se superposent avec le signal du SiC, une soustraction de ce signal est donc nécessaire. Les spectres en vert et rose représentent respectivement les spectres rouge et bleu après soustraction du signal du SiC (méthode de soustraction développée par [4], [222]). Sur ces spectres après soustractions, de très légères signatures Raman sont présentes entre  $1200$  et  $1550\text{ cm}^{-1}$ . Ce signal, qui est absent d'un graphène SiC ( $000\bar{1}$ ) et d'un graphène suspendu par intercalation d'hydrogène, est attribué au BL [71], [235]. Aucune différence flagrante étant visible entre le spectre de 1LG et celui de FLG entre  $1200$  et  $1550\text{ cm}^{-1}$ , on ne peut pas conclure qu'il y a une différence de taux de défauts entre les zones de 1LG et FLG.

Malgré l'absence de signal intense de la bande D, les spectres Raman de la Figure 101 apportent des informations supplémentaires sur les caractéristiques locales de nos échantillons d'EG. En effet, un très fort décalage des bandes G et 2D vers des nombres d'onde plus élevés (« blue shift ») est observé lorsqu'on compare les bandes du graphène CVD et celles du graphène épitaxié. Pour le 1LG, les bandes G et 2D se situent autour de  $1598\text{ cm}^{-1}$  et  $2715\text{ cm}^{-1}$ . Pour le FLG, les bandes G et 2D se situent autour de  $1595\text{ cm}^{-1}$  et  $2738\text{ cm}^{-1}$ . Plusieurs paramètres peuvent influencer les positions des bandes G et 2D d'échantillons de graphène : la longueur d'onde du laser, la température de l'échantillon, son dopage [236] et les contraintes mécaniques induites par le substrat [237]. La longueur d'onde du laser étant fixée à  $514,5\text{ nm}$ , la température de la salle de mesure étant contrôlée et la puissance du laser étant suffisamment faible pour ne pas entraîner un échauffement de la surface, les paramètres à considérer sont le dopage et les contraintes mécaniques. Un « blue shift » important pour les bandes G et 2D est habituel pour les échantillons de graphène épitaxié. Il est principalement lié à la déformation et au dopage [238], [239].

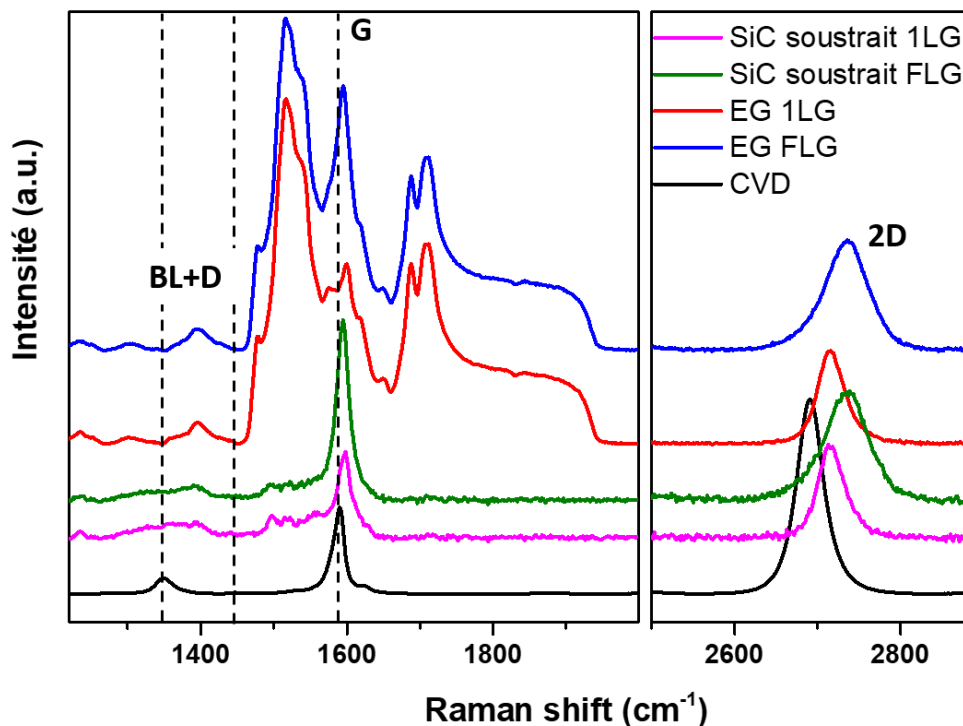


Figure 101 : noir : spectre Raman d'un échantillon de graphène CVD sur Si/SiO<sub>2</sub>. Rouge et bleu : spectres Raman de graphène épitaxié tirés de la cartographie de la Figure 91, avec respectivement le A<sub>G</sub> le plus faible et le plus élevé. Vert et rose, les mêmes spectres mais avec le signal du substrat de SiC soustrait selon les méthodes de [222]. Les intensités des spectres ne sont comparables qu'entre les spectres de EG.

Lee *et al.* [240] proposent une méthode permettant de décorrélérer l'influence du dopage et de la contrainte en fonction des nombres d'onde des bandes G et 2D ( $\omega_G$  et  $\omega_{2D}$ ). Pour cela,  $\omega_G$  est tracée en fonction de  $\omega_{2D}$  pour l'ensemble d'une cartographie. Si le décalage des pics est purement dû aux contraintes mécaniques, les points seront répartis suivant une droite de pente 2,2. Si le décalage est purement dû au dopage du graphène, alors les points seront disposés suivant une droite de pente 0,75. Le croisement des deux droites correspond aux positions des pics G et 2D (1581,6 cm<sup>-1</sup> ; 2676,9 cm<sup>-1</sup>) dans le cas d'un graphène « parfait ». Les coordonnées du point de croisement ont été obtenues expérimentalement par spectroscopie Raman sur un échantillon de graphène suspendu ( $\lambda = 514,5$  nm). De même, les pentes de contrainte mécanique et de dopage sont obtenues expérimentalement. La méthode est appliquée pour la cartographie montrée sur la Figure 91. La Figure 102a montre la corrélation entre la position des bandes G et 2D pour tous les spectres Raman de la cartographie montrée sur la Figure 102b. Chaque point a une couleur liée au rapport  $A_G/A_G^{\text{HOPG}}$  de son spectre Raman. Les valeurs de  $\omega_G$  sont comprises entre 1588 et 1607 cm<sup>-1</sup>, celles de  $\omega_{2D}$  entre 2700 et 2750 cm<sup>-1</sup>. La plupart des points les plus sombres présentent un déplacement le long d'une ligne dont la pente est proche de 2,2. Pour les points présentant un rapport  $A_G/A_G^{\text{HOPG}}$  plus élevé, la dispersion est plus importante et aucune pente claire ne peut être trouvée.



Chaque point de la cartographie est aussi associé à une zone 1LG, 2LG ou plus en fonction de la valeur de la surface du pic  $\Gamma_{2D}$  déterminée. Comme présenté dans la partie 2.2.2, les spectres dont les  $\Gamma_{2D}$  seront comprises entre 30 et 40  $\text{cm}^{-1}$  seront attribués à du 1LG et ceux dont les  $\Gamma_{2D}$  sont supérieurs à 45  $\text{cm}^{-1}$  à du 2LG et plus [220]. Les histogrammes de la Figure 102a montrent la répartition des  $\omega_G$  et  $\omega_{2D}$  pour les 1LG (en noir) et les FLG (en rouge). Pour le 1LG,  $\omega_G$  est centré sur 1592  $\text{cm}^{-1}$  et  $\omega_{2D}$  sur 2707  $\text{cm}^{-1}$ . Pour le FLG,  $\omega_G$  est centré sur 1599  $\text{cm}^{-1}$  et  $\omega_{2D}$  sur 2725  $\text{cm}^{-1}$  montrant donc la nette différence de contrainte et/ou de dopage existant entre ces zones.

La distribution des points les plus sombres du nuage de points, le long de la droite avec une pente de 2,2, nous indique que le 1LG de nos échantillons subit majoritairement des contraintes physiques (compressives car  $\omega_{2D} > \omega_{2D}^0$ ) et que ces zones de 1LG sont plutôt homogènes en termes de porteurs de charge. Pour du EG, ces fortes contraintes sont probablement dues à la différence des coefficients de dilatation thermique entre le graphène et le substrat de SiC, ce qui crée des déformations lors du retour à température ambiante à la fin de la croissance du graphène [238].

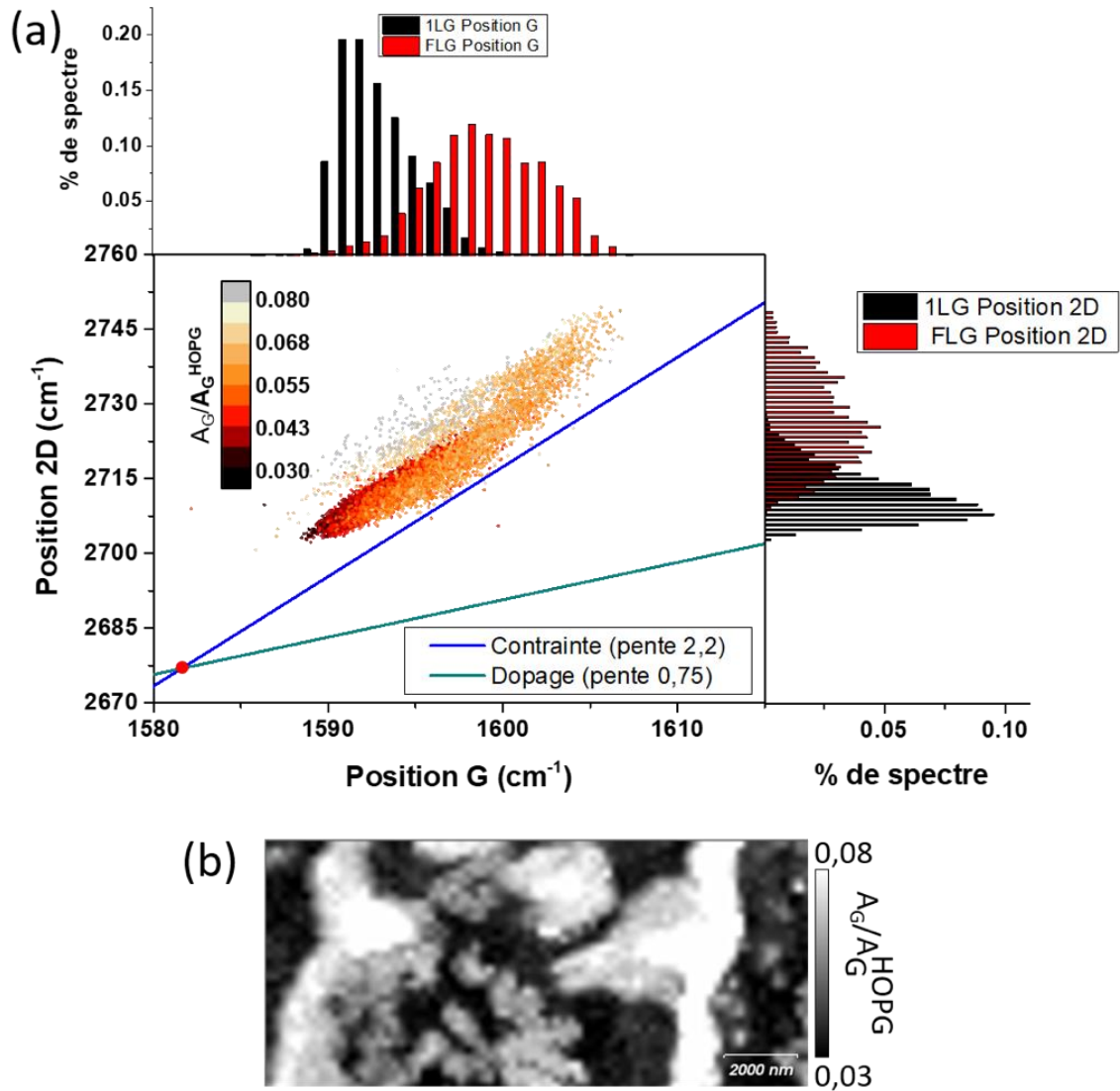


Figure 102 : (a) Corrélation entre la position de la bande G ( $\omega_G$ ) et la bande 2D ( $\omega_{2D}$ ) des spectres d'une cartographie Raman d'un échantillon d'EG. Chaque point est extrait de la cartographie de  $A_G/A_G^{HOPG}$  visible sur (b) et possède une couleur représentant sa valeur de  $A_G/A_G^{HOPG}$ . La ligne bleue représente une prédiction de ( $\omega_G$  ;  $\omega_{2D}$ ) pour le graphène neutre sous une contrainte uniaxiale orientée de manière aléatoire. La ligne verte est une moyenne des valeurs expérimentales ( $\omega_G$  ;  $\omega_{2D}$ ) pour un graphène sans contrainte avec une densité variable de trous et d'électrons. Le point rouge représente les fréquences intrinsèques de  $\omega_G$  et  $\omega_{2D}$  pour un graphène non affecté par une contrainte ou des charges excédentaires ( $1581,6 \text{ cm}^{-1}$  ;  $2676,9 \text{ cm}^{-1}$ ). Les droites sont tirées des travaux de Lee et al. [240]. Sur les côtés, les histogrammes représentent le pourcentage de spectres correspondant à du 1LG ou FLG pour chaque  $\text{cm}^{-1}$ .

La dispersion des points correspondants à du FLG ne présente pas de dépendance claire à la déformation ou au dopage. Par conséquent, afin d'obtenir des informations supplémentaires sur les différences de propriété entre 1LG et FLG, il a été choisi d'étudier une autre méthode de caractérisation locale : la microscopie à sonde Kelvin.

### 4.3. Potentiel de surface, niveau de Fermi et empilement du graphène

La microscopie à sonde Kelvin (Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM)) permet d'étudier les propriétés électriques locales d'une surface, notamment la distribution locale du potentiel de surface. Ce potentiel de surface nous intéresse ici, puisqu'il est directement lié au niveau de Fermi de l'échantillon sondé et à sa concentration de porteurs de charge. La Figure 103 montre les images AFM-KPFM de topographie et de potentiel de surface réalisées au même emplacement que la Figure 102, sur un bord de marche de SiC. La cartographie de  $A_G/A_G^{\text{HOPG}}$  est aussi montrée sur la Figure 103c pour avoir un comparatif des zones d'intérêt. Il s'agit de la même zone que celle de la Figure 102b (avec une rotation de 90° et une surface réduite). Nous pouvons observer une augmentation du potentiel ( $\Delta U \sim 80$  mV) le long de la marche de SiC. Pour les îlots visibles en plus sombre sur l'image de topographie, une différence de 40 mV est observée.

Les articles de la littérature rapportent des résultats similaires pour des échantillons d'EG avec une différence de potentiel de surface entre 1LG et 2LG autour de 40 à 100 mV [241], [242]. Par exemple, pour Panchal *et al.* [243], un potentiel de surface de -0,51 V est obtenu pour du 1LG et -0,46 V pour du 2LG. Avec une calibration, ils donnent des valeurs de travail de sortie (voir chapitre 2, partie 2.2.4) de  $\Phi_{1\text{LG}} = 4,55$  eV et  $\Phi_{2\text{LG}} = 4,44$  eV. Les valeurs de potentiel mesurées par KPFM sont directement liées à la concentration de porteurs de charges du graphène et, par conséquent, au niveau de dopage. Dans la plupart des cas, un travail de sortie plus faible se traduit par une conductivité plus élevée, et cela se vérifie aussi par des mesures en conductive-AFM [244], signifiant que les zones de FLG ont une conductivité plus élevée. Différents phénomènes peuvent expliquer ce changement de potentiel de surface. L'arrangement relatif des couches de graphène les unes par rapport aux autres (« stacking order ») influence fortement le niveau de dopage. Les marches du substrat et le miscut influencent également l'interaction des charges. Lorsque le graphène passe sur le bord d'une terrasse, un détachement du graphène du substrat est possible, entraînant un changement abrupt du dopage local [73], [241], qui peut être observé en KPFM comme un changement de potentiel. Kazakova *et al.* [241] soulignent qu'il est très difficile d'avoir un consensus sur les valeurs de travail de sortie du 1LG et 2LG pour du EG tant le nombre de paramètres influençant cette grandeur est élevé et donc amène des différences entre les différentes sources d'échantillons.

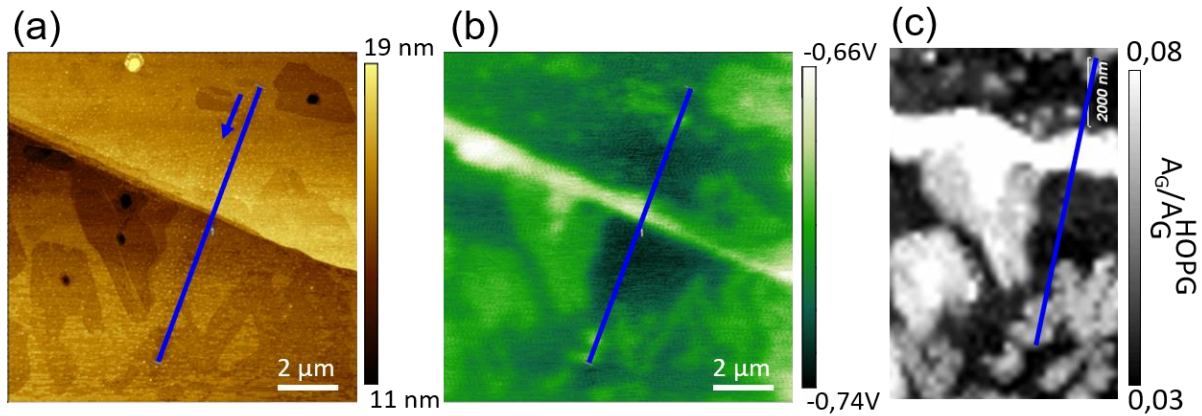


Figure 103 : (a) Image topographique KPFM de la surface d'EG en bord de marches et (b) l'image de potentiel de surface correspondante. (c) cartographie Raman de  $A_G/A_G^{HOPG}$  sur la même zone. La ligne bleue sert de repère pour les mesures de la Figure 104. La flèche bleue sur (a) sert de repère pour le sens de lecture de la Figure 104.

Les mesures de potentiel de surface et de  $A_G/A_G^{HOPG}$  sont extraites le long de la ligne bleue, perpendiculaire à une marche de SiC, comme visible sur la Figure 103 et superposées sur la Figure 104a. La même forme de courbe apparaît pour les deux mesures, avec un maximum observé sur le bord de la marche de SiC à  $4,3 \mu\text{m}$ . On détermine une valeur minimum de  $A_G/A_G^{HOPG}$  de la ligne de base en noir (0,035) sur la Figure 104a, maximum (0,075) et intermédiaire (0,05). Les spectres de ces différents points sont présentés respectivement sur les Figure 104b et c, avec un zoom sur la bande 2D. On constate que l'augmentation de  $A_G/A_G^{HOPG}$  s'accompagne d'un déplacement et d'un élargissement du pic 2D. Le pic 2D passe également d'une forme lorentzienne symétrique à une forme lorentzienne multiple. Il s'agit pour chacun des spectres de la forme caractéristique des 1LG, 2LG et 3LG (respectivement noir, rouge et bleu) pour un graphène présentant un empilement Bernal [47], [49].

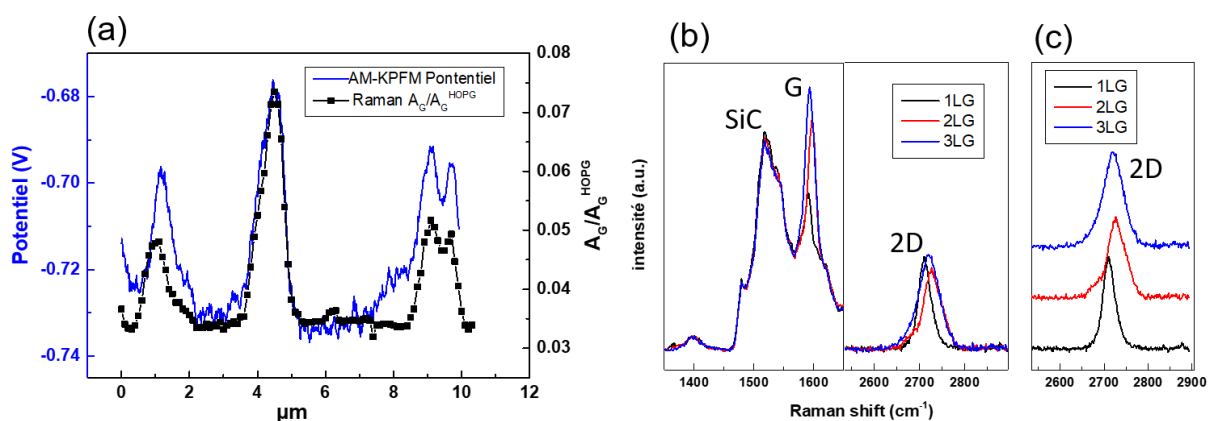


Figure 104 : (a) Superposition du potentiel de surface KPFM et du  $A_G/A_G^{HOPG}$  Raman le long de la ligne bleue visible sur la Figure 103. (b) Spectres Raman extraits des mesures de (a) pour les valeurs de  $A_G/A_G^{HOPG}$  égales à 0,035 (noir), 0,05 (rouge) et 0,075 (bleu). (c) Zoom sur la bande 2D des spectres de (b).

La façon dont les couches de graphène sont empilées va modifier les spectres Raman des échantillons. La Figure 90 avait déjà illustré l'impact de la rotation entre deux feuillets de graphène sur le spectre Raman. La Figure 105 donne l'évolution de la forme de la bande 2D en fonction des empilements de feuillets sur la base des exemples de la littérature. La Figure 105a présente les deux types d'empilement qui vont nous intéresser ici : l'empilement Bernal (ou AB), où chaque couche de graphène est alignée de sorte que les atomes de carbone d'une couche soient positionnés directement au-dessus des centres des hexagones formés par les atomes de carbone de la couche adjacente, et l'empilement turbostratique, caractérisé par des irrégularités dans l'alignement des couches dues à une translation ou une rotation. Pour l'empilement Bernal, le graphène présente une dispersion de bande non linéaire (en raison de la formation de bandes interdites) qui limite la mobilité des porteurs de charge, alors que pour un empilement turbostratique, l'interaction entre les couches est faible. Ainsi le 2LG turbostratique peut avoir des propriétés similaires à celles du graphène monocouche et présenter une dispersion linéaire des bandes [245].

La Figure 105b montre un exemple de spectre Raman attendu pour un 1LG, un 2LG Bernal et un 2LG turbostratique, où une très nette différence de forme de la bande 2D est attendue entre les deux types d'empilements. La Figure 105c montre les spectres Raman obtenus par Güell *et al.* [233] pour leurs zones de 1LG et 2LG, confirmant un empilement turbostratique. La Figure 105d, quant à elle, montre la bande 2D pour des 2LG et 3LG Bernal. Nos résultats Raman (Figure 104b et c) sont très proches de ceux visibles sur la Figure 105d, notamment avec un épaulement très net autour de  $2690\text{ cm}^{-1}$  pour le 2LG. La distinction est aussi très nette entre le 2LG et le 3LG, avec un élargissement de la bande 2D mais un épaulement beaucoup moins visible.

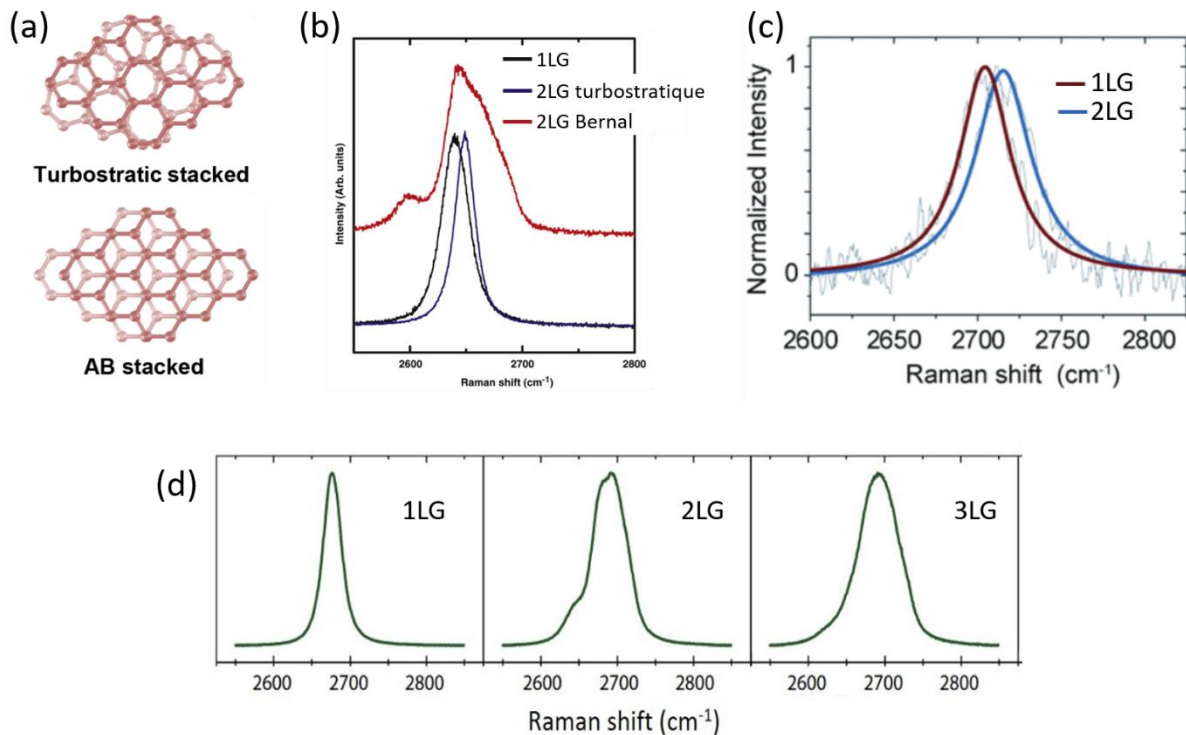


Figure 105 : (a) Illustration d'un empilement turbostratique et Bernal (AB) de graphène [245]. (b) Bande 2D du spectre Raman d'un 1LG (noir), d'un 2LG turbostratique (bleu) et d'un 2LG Bernal (rouge) [45]. (c) Spectres Raman de 1LG et 2LG (turbostratique) obtenus par Güell *et al.* [233] dans le cas de leurs échantillons. (d) Bande 2D des spectres Raman de 1LG, 2LG et 3LG dans le cas d'un empilement Bernal [219].

Ces résultats de spectroscopie Raman montrent que notre empilement est beaucoup plus proche de l'empilement Bernal que de l'empilement turbostratique. Il ne serait donc pas attendu que des résultats des mesures locales d'électrochimie soient les mêmes que ceux obtenus par Güell *et al.* [233]. Dans leur cas, ils concluaient que l'empilement turbostratique entraînait une structure de bande similaire entre les différents nombres de couches de graphène et que cette similarité de structure de bande se traduisait par des performances électrochimiques similaires. Au vu des mesures Raman et KPFM, les 1LG, 2LG et FLG de nos échantillons d'EG possèdent une structure de bande différente et donc peuvent avoir une électroactivité différente.

#### 4.4. Microscopie électrochimique à balayage (SECM)

Afin de compléter ces observations sur les propriétés locales du EG, nous avons réalisé des mesures SECM au laboratoire ITODYS à Paris. Dans ce laboratoire, des ultramicroélectrodes (UME) en or ( $\varnothing = 10 \mu\text{m}$ ) sont couramment utilisées pour des mesures classiques. Ces électrodes sont fabriquées sur place en insérant un fil d'or ( $\varnothing = 25 \mu\text{m}$ ) dans un capillaire en verre borosilicaté. Le fil est scellé puis étiré grâce à une étireuse laser. Le détail du protocole de fabrication peut être trouvé dans la thèse de Mathias Miranda Vieira

[246]. Seulement, en raison de la morphologie de nos échantillons et comme représenté Figure 106a, l'utilisation des UME de  $\varnothing = 10 \mu\text{m}$  présente un fort risque de superposition des zones d'intérêt, ce qui pourrait masquer les différences d'électroactivité de surface. En effet, nous avons vu au cours de ce chapitre que les marches de SiC sont, dans la majorité des cas, espacées de 5 à 10  $\mu\text{m}$  (sans compter les îlots de FLG). Par conséquent, une UME de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre est trop large pour mesurer correctement nos échantillons. Il a donc été choisi de réaliser des électrodes de plus petit diamètre, même si cela engendre des difficultés de reproductibilité et d'approche de surface. Un exemple d'électrode de  $\varnothing = 3 \mu\text{m}$  (surface déterminée à partir d'une mesure de sonde rédox) est montré sur la Figure 106b. Le dispositif expérimental est visible dans la Figure 106c. Un ruban adhésif épais et hydrophobe avec un trou en son centre est placé sur l'échantillon pour déposer la goutte d'électrolyte qui forme la cellule électrochimique. L'UME et la contre électrode de platine sont immergées dans la goutte, et la référence est directement reliée à la contre électrode.

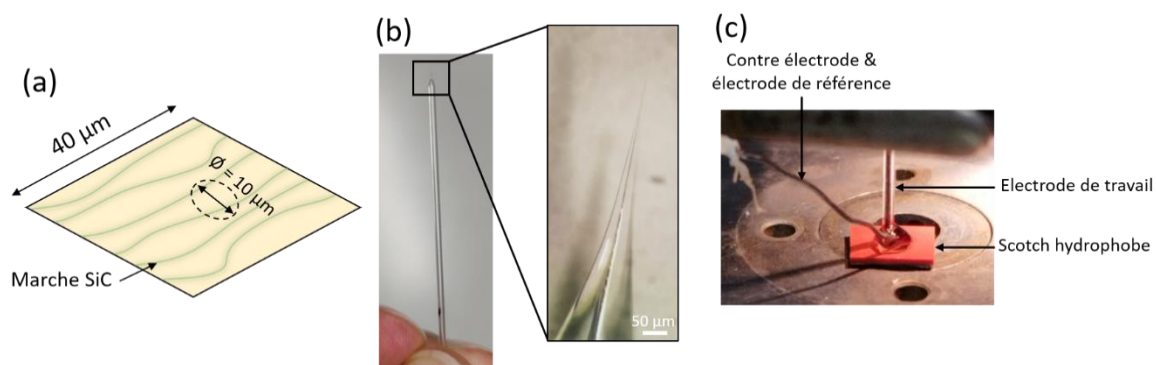


Figure 106 : (a) Schéma d'une surface d'EG avec en pointillés noirs la surface d'une ultramicroélectrode (UME). (b) Photo d'une UME en or avec un encart montrant la pointe de l'électrode étirée. (c) Photo du dispositif de mesure SECM.

L'approche de la surface en SECM se fait à l'aide d'une courbe d'approche. Cela consiste à mesurer le courant à la surface de l'électrode lorsqu'un potentiel fixe est appliqué tout en abaissant l'UME de plus en plus près de la surface de l'échantillon. Le potentiel appliqué à la pointe est choisi de façon à réduire ou oxyder la sonde rédox présente en solution. Comme représenté sur la Figure 107a, si l'électrode est suffisamment éloignée de la surface, la réaction est limitée par la diffusion, et le courant reste fixe. En s'approchant de la surface de l'échantillon, deux réponses sont possibles :

- Si le substrat est conducteur, alors le courant augmente dû à la possibilité d'un transfert d'électrons avec l'échantillon (feedback positif).
- Si le substrat est isolant, il y aura une accumulation des espèces à l'interface entre l'UME et l'échantillon, et le courant va chuter (feedback négatif).

Les Figure 107b et c montrent une courbe d'approche d'une surface d'EG pour une UME de  $\varnothing = 10 \mu\text{m}$  et de  $\varnothing = 3 \mu\text{m}$  dans une solution aqueuse de ruthénium 2 mM et KCl 0,1 M. Les courbes se lisent dans le sens croissant des  $\mu\text{m}$ . Elles commencent avec la valeur de courant de diffusion jusqu'au contact avec la surface, correspondant à la valeur de courant la plus élevée (pour  $\varnothing = 10 \mu\text{m}$  : - 8,75 nA et pour  $\varnothing = 3 \mu\text{m}$  : - 0,12 nA). Une fois l'UME approchée, elle est remontée de sorte qu'elle ne soit plus en contact avec la surface mais pas au point de repasser à un courant régulé par la diffusion. On remarque directement que pour  $\varnothing = 10 \mu\text{m}$ , il y a une marge de remontée assez élevée (plusieurs  $\mu\text{m}$ ) avant d'être trop éloigné. Par contre, pour  $\varnothing = 3 \mu\text{m}$ , moins d'un  $\mu\text{m}$  de liberté est disponible. L'approche de la surface avec une si petite électrode est donc très complexe.

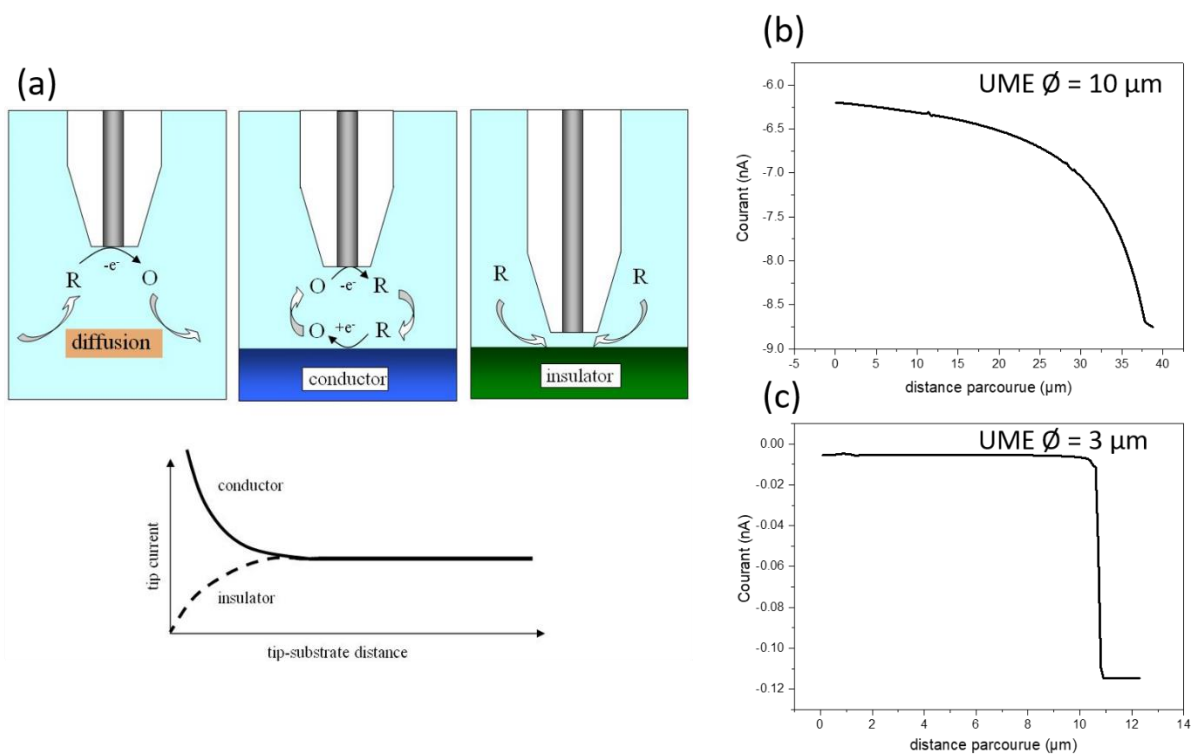


Figure 107 : (a) Schéma du fonctionnement d'une mesure SECM avec des courbes d'approche typiques. Tiré de [247]. (b) Courbe d'approche d'une surface d'EG avec une UME de  $10 \mu\text{m}$  et (c) de  $3 \mu\text{m}$  dans une solution aqueuse de ruthénium 2,5 mM et KCl 0,1 M.

Différentes cartographies de l'électroactivité locale ont été effectuées sur des échantillons d'EG. Des exemples de résultats sont montrés sur la Figure 108. Deux sondes redox ont été utilisées : le chlorure d'hexaammineruthénium(III) ( $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ ) et le ferrocène ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ). Les zones sondées vont de  $50 \times 50 \mu\text{m}$  à  $200 \times 200 \mu\text{m}$ . Quelle que soit la sonde redox utilisée ou la surface de l'UME, les motifs qui apparaissent ont des tailles de l'ordre de grandeur de la dizaine de  $\mu\text{m}$  et ne ressemblent à aucune zone observée à l'AFM ou en spectroscopie Raman. Pour confirmer que les motifs observés ne sont pas des artefacts de mesure, chaque image a été réalisée en balayant la surface selon l'axe des X puis selon l'axe



des Y. Aucune des mesures SECM ne nous permet donc visualiser des différences d'électroactivité entre les différents nombres de couches de graphène.

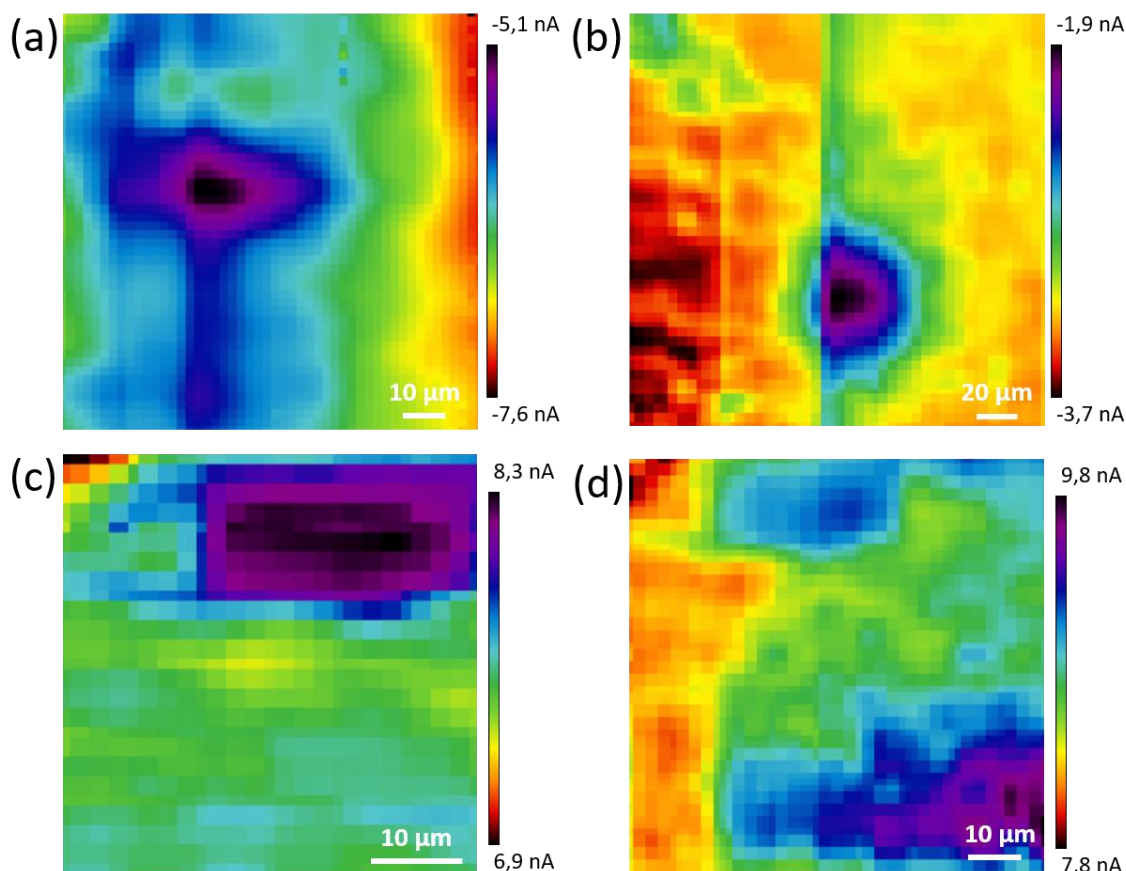


Figure 108 : Mesures SECM de la surface d'EG. (a) et (b) pour une sonde ruthénium avec une UME de  $\varnothing = 10 \mu\text{m}$ . (c) et (d) pour une sonde ferrocène avec une UME de  $\varnothing = 3 \mu\text{m}$ . (a,b) et (c,d) sont réalisées dans les mêmes conditions mais sur des zones différentes.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce résultat :

- Premièrement, s'il n'y a pas de différences d'électroactivité ou si celles-ci sont trop faibles pour être mesurées entre 1LG, 2LG et FLG pour nos échantillons de graphène épitaxié, les différentes zones n'apparaissent pas en SECM. La différence de croissance du MIP entre les 1LG et les FLG ne serait donc pas expliquée par une différence d'électroactivité du substrat de croissance.
- Deuxièmement, malgré la réduction de la surface des UME, elle reste probablement encore trop élevée pour que chaque point de mesure ne soit pas juste la superposition de plusieurs zones de 1LG et de FLG. Le résultat observé Figure 108 n'est alors qu'une somme d'un trop grand nombre de zones avec des propriétés électrochimiques différentes.
- Troisièmement, les sondes utilisées pourraient ne pas être adaptées à nos échantillons. Molina *et al.* [234] soulignent dans leur revue de littérature sur les

mesures de SECM sur le graphène que la sonde utilisée et sa concentration doivent être choisies avec soin en fonction de ce qui doit être observé à la surface de l'électrode. Deux sondes différentes peuvent donner des résultats d'électroactivité différents sur une même zone. Cependant, dans le cas du  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ , la sonde est supposée être très adaptée à la mesure des différences d'électroactivité dans le cas du graphène ou du graphite. En effet, le potentiel redox de ce couple est très proche du niveau de Fermi intrinsèque du graphène où la densité d'état est théoriquement nulle [226], [229].

- Quatrièmement, les zones de 1LG, 2LG et FLG qui présentent nettement des potentiels de surface différents en KPFM, pourraient ne pas apparaître en SECM à cause d'un changement d'humidité de l'environnement ambiant. Giusca *et al.* [248] ont réalisé des mesures de KPFM sur des 6H-SiC (0001) comportant des zones de 1LG, 2LG et 3LG, en faisant varier le taux d'humidité de l'atmosphère lors des mesures (de 0% à 70% d'humidité). Il ressort de ces mesures que, lorsque l'échantillon est exposé à des niveaux d'humidité croissants, le travail de sortie du 1LG augmente avec l'humidité. Il est intéressant de noter que le travail de sortie des 2LG et 3LG révèle une tendance inverse à celle du 1LG, montrant une lente diminution progressive du travail de sortie au fur et à mesure que l'humidité augmente. Pour un taux de 50% d'humidité, les valeurs de travail de sortie coïncident pour 1LG et 2LG. Pour 1LG et 3LG, c'est à environ 70% d'humidité, ce qui indique que le niveau de Fermi change à un rythme différent pour 1LG, 2LG et 3LG en fonction du taux d'humidité. En comparaison, nos mesures de potentiel de surface se font en contact avec l'air ambiant, le taux d'humidité n'est donc pas contrôlé, mais des contrastes entre 1LG et 2LG sont toujours apparus quel que soit le moment de l'année où la mesure a lieu. Cependant, comme l'humidité a un très fort impact sur le niveau de Fermi du graphène [249], [250], il semble logique que les propriétés du graphène ne soient pas les mêmes lors d'une mesure de KPFM à l'air ambiant et une mesure en SECM dans une goutte d'eau, puisque la réponse électrochimique du  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  est liée au niveau de Fermi de la surface. Cependant, les croissances de MIP se font aussi majoritairement en milieu aqueux (80% d'eau et 20% d'éthanol) et des différences de croissance sont observées entre 1LG et 2LG signifiant que même avec une telle présence d'eau, les propriétés électrochimiques ne sont pas les mêmes entre ces zones.

#### **4.5. Discussion sur les phénomènes de croissance de MIP observés**

L'étude des propriétés locales du graphène épitaxié a été entreprise dans le but de mieux comprendre les phénomènes de croissance observés lors de l'électropolymérisation du MIP. Les observations initiales suggèrent un début de croissance du MIP plus faible sur les zones de FLG, ainsi que l'apparition préférentielle de gonflements du MIP sur ces mêmes zones après des CV jusqu'à 1,5 V/réf.

Les mesures de spectroscopie Raman ont révélé un empilement de type Bernal, signifiant un couplage électronique différent pour les 2LG de nos échantillons par rapport à des échantillons de FLG issus d'exfoliation mécanique ou de croissance CVD sur nickel. Les mesures en AFM-KPFM ont mis en évidence une nette différence de potentiel de surface entre les zones de 1LG et les zones 2LG ou plus, indiquant ainsi une variation significative des propriétés électriques entre ces zones. Cependant, ces différences n'ont pas été observées en SECM, ce qui n'a pas permis de conclure quant aux différences d'électroactivité entre les zones de 1LG et celles  $\geq$  2LG dans le cas de nos échantillons de graphène.

La morphologie des échantillons d'EG pourrait expliquer le décollement préférentiel du MIP/graphène en bord de marche de SiC. En effet, le détachement naturel entre le graphène et le substrat de SiC lors du passage d'une marche [73], surtout lorsque le « step bunching » augmente la hauteur des marches de SiC, pourrait constituer un site privilégié pour l'initiation du décollement lors de la production de dioxygène à des potentiels supérieurs à 1,2 V/réf.

Pour ce qui est de la différence de croissance du MIP lors du premier cycle d'électropolymérisation, nous ne pouvons pas affirmer qu'elle soit issue d'une différence d'électroactivité entre le 1LG et le FLG puisque cela n'a pas été confirmé par des mesures SECM. Les résultats en KPFM montrant un plus faible potentiel de surface sur les zones de FLG sont en contradiction avec une croissance plus faible du MIP sur ces zones car on s'attendrait à ce qu'une meilleure conduction ait tout de même un impact positif sur l'électroactivité de l'électrode et donc que la cinétique de l'électropolymérisation soit plus rapide, toutefois d'autres paramètres peuvent influencer aussi sur la cinétique comme les propriétés d'adsorption à l'électrode par exemple qui n'ont pas été étudiées ici. Par conséquent, des études complémentaires sont nécessaires pour améliorer notre compréhension des propriétés électrochimiques du graphène épitaxié.

## 5. Détection d'isoproturon par MIP/EG électropolymérisé par voltampérométrie cyclique

Une électrode de graphène épitaxié fonctionnalisée par une croissance de MIP-PPy en CV (5 cycles de 0 à 0,9 V/réf à 10 mV/s dans une solution de 10 mM de pyrrole, 1 mM d'isoproturon, 0,1 M de LiClO<sub>4</sub> dans un mélange eau/éthanol 80%/20%) a été utilisée pour réaliser des détections d'isoproturon (Figure 94). Tout comme présenté dans le chapitre 4, partie 4.3, avant chaque détection, l'électrode a été préconcentrée durant 15 min dans une solution aqueuse contenant de l'isoproturon. Deux concentrations d'isoproturon ont été sélectionnées :  $1 \cdot 10^{-3}$  M et  $5 \cdot 10^{-6}$  M. La concentration de  $1 \cdot 10^{-3}$  M visait à confirmer la présence d'un signal électrochimique de l'isoproturon, même si à cette concentration le MIP est largement saturé. Les SWV de détection sont montrées sur la Figure 109. Pour  $1 \cdot 10^{-3}$  M d'isoproturon, un pic de 0,21  $\mu$ A est obtenu, tandis que pour  $5 \cdot 10^{-6}$  M, un pic de 0,023  $\mu$ A est enregistré. Ces SWV sont superposées avec une SWV après l'extraction du capteur par une CV de 25 cycles, de 0,4 à 1,5 V/réf à 100 mV/s (Figure 97). Aucun signal d'isoproturon n'est observé après l'extraction, indiquant que le cyclage électrochimique est efficace pour éliminer l'isoproturon des cavités du MIP.

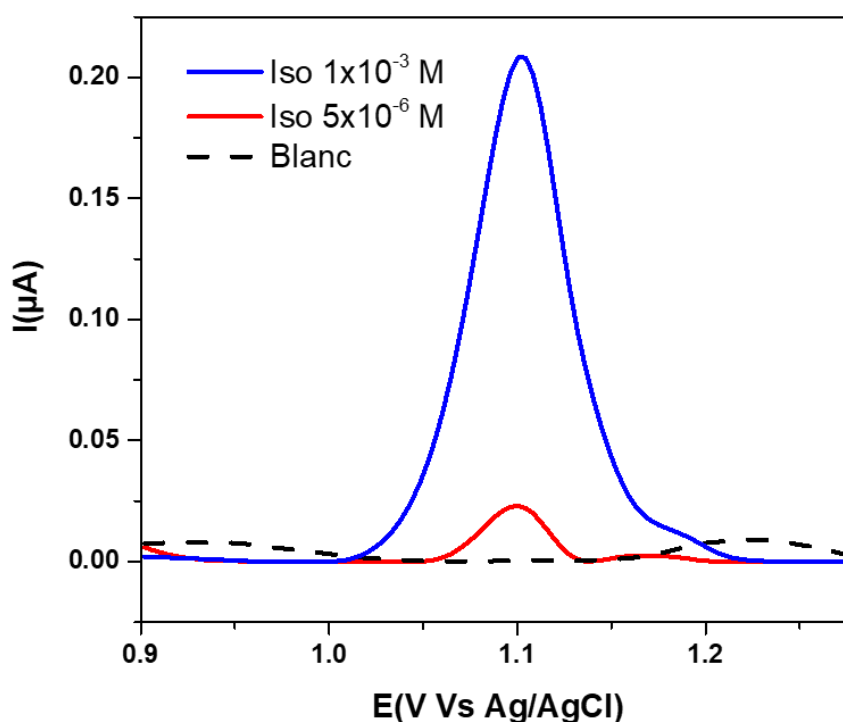


Figure 109 : MIP/graphène épitaxié, SWV de détection d'isoproturon à  $5 \cdot 10^{-6}$  M (en rouge) et  $1 \cdot 10^{-3}$  M (en bleu). Les voltampérogrammes sont superposés avec une SWV (en pointillés noirs) après les 25 cycles d'extraction, de -0,4 à 1,5 V/réf à 100 mV/s dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M 70% éthanol 30% eau.

Ce résultat de détection est comparé à ceux présentés dans le chapitre précédent sur graphène CVD. Le Tableau 11 regroupe les intensités de détection à  $5.10^{-6}$  M d'isoproturon pour le capteur à base de graphène épitaxié, pour celui à base de graphène CVD ayant une épaisseur de MIP similaire (40 nm), et pour celui à base de graphène CVD ayant présenté la meilleure LOD. Nous pouvons constater que l'intensité de détection sur EG dépasse celle obtenue pour une épaisseur de MIP similaire sur graphène CVD, mais n'atteint pas les intensités obtenues avec la meilleure condition de croissance par chronopotentiométrie. Les résultats de détection sur EG sont prometteurs, mais le manque d'échantillons n'a pas permis de réaliser des mesures de répétabilité comme celles effectuées avec le capteur sur graphène CVD. La reproductibilité des performances de détection est à vérifier pour lever toute réserve sur l'électrode EG. Toutefois, il est important de souligner que pour la première fois, nous avons démontré le potentiel d'un capteur MIP/EG pour la détection de micropolluants.

Tableau 11 : Comparaison des détections d'isoproturon à  $5.10^{-6}$  M sur graphène CVD et graphène épitaxié.

Graphène	Croissance	Épaisseur	Détection à $5.10^{-6}$ M d'isoproturon
Epitaxié	Voltampérométrie Cyclique, 5 cycles, de 0 à 0,9V	43 nm	23 nA
CVD	Chronopotentiométrie 0,75 $\mu$ A 200s	40 nm	6 nA
CVD	Chronopotentiométrie 1,5 $\mu$ A 300s	93 nm	45 nA

## 6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés locales du graphène épitaxié afin de comprendre les phénomènes de croissance électrochimique de MIP à sa surface. Cette étude nous a amené à coupler les techniques de mesure AFM et Raman afin d'identifier les zones de 1LG et de FLG du graphène épitaxié. Les résultats montrent une surface d'échantillon entièrement couverte de graphène, avec en moyenne 60% de 1LG et 40% de FLG, possédant de larges terrasses allant de 5 à 10  $\mu$ m. Le FLG est identifié en majorité en bord de marche de SiC avec aussi des îlots de 2LG en centre de marche.

Des électropolymérisations de MIP-PPy par CV ont été réalisées sur EG, montrant, pour la toute première fois, la possibilité de telles croissances sur ce type d'électrodes. Les

mesures AFM de topographie après 1 cycle d'électropolymérisation ont montré que la croissance du MIP était plus rapide sur les zones de 1LG, cette différence de croissance disparaissant après 5 cycles d'électropolymérisation. De plus, il a été observé que les gonflements du MIP, étudiés au cours du chapitre 4 sur graphène CVD, se produisent en priorité sur les bords de marche du SiC, notamment après un cyclage électrochimique à 1,5 V/réf.

Afin de comprendre ces phénomènes de croissance et de gonflements, plusieurs propriétés du graphène épitaxié ont été étudiées : (i) l'influence, sur le décalage des bandes G et 2D des spectres Raman, de la contrainte mécanique et du dopage des échantillons d'EG, (ii) la différence de potentiel de surface en fonction du nombre de couches de graphène, (iii) le type d'empilement de ces couches et leur électroactivité. Les résultats obtenus montrent un graphène fortement soumis à des contraintes mécaniques, avec une différence de potentiel de surface de 40 mV entre 1LG et 2LG, et 40 mV entre 2LG et plus. Les mesures Raman quant à elles, ont confirmé un empilement Bernal des FLG des échantillons d'EG. Les mesures d'électroactivité locales en SECM n'ont pas permis de révéler des différences d'électroactivité entre 1LG et FLG. Des caractérisations avec de plus petites électrodes de travail (moins de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre) pourraient permettre une meilleure résolution de mesures, permettant de distinguer les 1LG des FLG. Tous ces résultats semblent contradictoires : le potentiel de surface plus faible sur les FLG devrait entraîner une conductivité et donc une électroactivité plus élevée sur ces zones ; cependant les débuts de croissances de MIP sont plus rapides sur 1LG. Des études supplémentaires seront donc à effectuer pour expliquer ces phénomènes.

Enfin, les toutes premières détections d'isoproturon ont pu être réalisées avec un capteur MIP-PPy/EG. Les intensités de détection à  $5 \cdot 10^{-6}$  M d'isoproturon sont prometteuses. Ces résultats encourageants ouvrent la porte à une optimisation des paramètres d'électropolymérisation de MIP-PPy sur EG pour obtenir un capteur électrochimique capable de répondre au cahier des charges de la DCE.



# **Conclusion générale et perspectives**



Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le projet ANR MIGRASENS, visant à développer un réseau de microcapteurs couplant graphène et polymères à empreintes moléculaires (MIP) pour la détection de micropolluants dans les eaux. Les micropolluants ciblés par ce projet sont des substances qui ont été désignées comme prioritaires par la directive cadre sur l'eau européenne (DCE). Cette thèse est consacrée essentiellement à la fonctionnalisation de monoélectrodes de graphène pour la détection d'un herbicide : l'isoproturon. Pour démontrer la faisabilité de ce capteur, l'étude porte sur le développement d'électrodes à base de graphène et les paramètres d'électrosynthèse de MIP (MIP-PPy) sur celles-ci. Des électrodes issues de deux sources de graphène différentes ont ainsi pu être étudiées : du graphène obtenu par dépôt chimique en phase vapeur sur feuillet de cuivre (Graphène CVD) et du graphène épitaxié (EG) provenant de la sublimation du carbure de silicium. Le principal défi scientifique de ces travaux était de réaliser des synthèses de MIP à base de polypyrrole (MIP-PPy) sur des monofeuillets de carbone sans recourir à d'autres substrats conducteurs.

La première partie de l'étude est focalisée sur le développement des électrodes en graphène CVD et à leur caractérisation. Le graphène CVD se trouvant être déposé sur un substrat métallique lors de sa croissance, deux méthodes de transfert ont été expérimentées : le transfert par gravure chimique du cuivre et le transfert électrochimique par bullage. La simplicité de mise en œuvre et la reproductibilité de la méthode de gravure chimique ont permis le transfert de feuillets de graphène CVD continus, de 7x10 mm. Les échantillons de graphène CVD ainsi transférés sur un substrat isolant de Si/SiO<sub>2</sub>, ainsi que les échantillons d'EG directement disponibles après croissance sur SiC, ont ensuite été métallisés et photolithographiés afin d'obtenir différents motifs de graphène. Les propriétés électriques des électrodes de graphène après fabrication ont été mesurées à température ambiante et sans atmosphère contrôlée. Pour le graphène CVD, une résistivité de 1044 Ω/sq ± 370, une densité de porteurs de charge de 4,52.10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup> ± 0,6 et une mobilité de 1460 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> ± 422 ont été observées. Pour le graphène épitaxié, les mesures ont montré une résistivité de 3838 Ω/sq ± 665, une densité de porteurs de charge de 1,16.10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup> ± 0,1 et une mobilité de 1028 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> ± 311. Ces résultats, comparables à ceux de la littérature obtenus sur des graphènes de même origine, confirment la bonne qualité des électrodes fabriquées à partir de nos deux types de graphène. L'observation de la cinétique de transfert de charge des sondes rédox de Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+/2+</sup> et Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> a permis l'étude de l'électroactivité de nos électrodes, c'est-à-dire de leur capacité à réaliser des réactions électrochimiques à leur surface. Après optimisation de la taille des électrodes et du motif de métallisation, les électrodes ont montré une réponse réversible au Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+/2+</sup> avec environ 80% de la surface de l'électrode en contact avec l'électrolyte étant électrochimiquement active. La réponse du graphène CVD à la

sonde  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  a révélé une surface légèrement plus polluée que celle du EG, mais avec une réponse électrochimique qui reste satisfaisante pour une utilisation en tant que capteur électrochimique. Les deux sources de graphène ont donc été utilisées pour la croissance de MIP.

La deuxième partie de cette étude a porté sur la croissance de MIP-PPy sur graphène CVD. L'application directe des protocoles optimisés de synthèse de MIP, élaborés les années précédentes à l'ICMN sur électrode de carbone vitreux (GCE), s'est révélée destructrice pour les électrodes de graphène CVD. En effet, l'électropolymérisation du MIP par chronoampérométrie à 1,1 V/Ref ou par voltampérométrie cyclique (CV) entre 0 et 1,4 V/réf ont endommagé les électrodes. De plus, les potentiels d'extraction, de détection et de régénération habituellement appliqués sur les électrodes de carbone vitreux ont aussi montré leurs limites, entraînant le décollement ou la déconnexion du MIP/graphène de son substrat, rendant le capteur inapte à toute détection d'isoproturon. Pour comprendre les phénomènes à l'œuvre lors de la croissance du MIP et les paramètres influençant sa stabilité, une étude a été réalisée sur GCE. Les résultats obtenus montrent que l'application d'un potentiel trop élevé à la surface de l'électrode, au-delà de 1,15 V/réf, conduit à la formation de gonflements entre le substrat de croissance et le MIP. Ce phénomène pourrait être attribué à une production de dioxygène sous le graphène, engendrant une accumulation de gaz qui entraîne un décollement du MIP. Pour pallier ces dommages engendrés par la synthèse du MIP sur graphène, nous avons proposé une méthode de croissance plus douce, par chronopotentiométrie, et des conditions d'utilisation du capteur limitées à 1,2 V/réf. Ces ajustements ont permis de réaliser des détections d'isoproturon à des concentrations allant jusqu'à  $5 \cdot 10^{-7}$  M sur MIP/graphène. Grâce à cette méthode, l'intégrité du capteur est préservée sur plusieurs jours d'utilisation, avec la réalisation de plus d'une vingtaine de détections par électrode. L'électrode MIP/graphène a montré d'excellentes performances analytiques, avec une limite de détection de l'isoproturon de  $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . Ces premiers résultats, bien que non totalement optimisés, sont très prometteurs et démontrent la possibilité de réaliser des capteurs à base de MIP sur graphène monocouche pour la détection de micropolluants dans les eaux.

La troisième partie est consacrée à la caractérisation des propriétés locales du EG et à la croissance électrochimique de MIP sur ce type de graphène. Dans un premier temps, la surface du EG a été étudiée par AFM et spectroscopie Raman, permettant d'identifier des zones de monofeuillet de graphène (1LG) et de graphène de quelques couches (FLG). Les résultats montrent une surface couverte en moyenne de 60% de 1LG et de 40% de FLG. La morphologie en escalier, typique des échantillons de EG, présente dans notre cas des larges marches allant de 5 à 10  $\mu\text{m}$  de largeur et quelques nanomètres de hauteur. Des

électropolymérisations de MIP-PPy ont pu être réalisées par CV sur électrode d'EG, montrant pour la toute première fois la possibilité de telles croissances sur ce type de graphène. Les mesures AFM de topographie après un cycle d'électropolymérisation ont montré que la croissance du MIP était plus rapide sur les zones de 1LG, cette différence de croissance disparaissant après cinq cycles d'électropolymérisation. De plus, il a été observé que les gonflements du MIP se produisaient en priorité sur les bords de marche du SiC, notamment après un cyclage électrochimique à 1,5 V/réf. Afin de comprendre ces phénomènes, les propriétés locales du EG ont été sondées. Les résultats obtenus montrent un graphène fortement soumis à des contraintes mécaniques, avec une différence de potentiel de surface de 40 mV entre le 1LG et le 2LG, et 40 mV entre le 2LG et plus. Par spectroscopie Raman, il a été montré que le FLG possède un empilement Bernal. Des mesures d'électroactivité locales en SECM ont été réalisées, cependant aucune différence d'électroactivité n'a pu être observée entre le 1LG et le FLG. Des caractérisations avec de plus petites électrodes de travail pourraient permettre une meilleure résolution des mesures. Tous ces résultats semblent contradictoires puisque le potentiel de surface plus faible sur les FLG devrait entraîner une conductivité plus élevée sur les FLG. Des recherches supplémentaires seront donc nécessaires pour expliquer ces phénomènes. Pour finir, les toutes premières détections d'isoproturon ont pu être réalisées avec un capteur MIP-PPy/EG. Les intensités des pics de détection à  $5.10^{-6}$  M d'isoproturon sont prometteuses. Ces résultats encourageants ouvrent la voie à une optimisation des paramètres d'électropolymérisation de MIP-PPy sur EG pour obtenir des capteurs électrochimiques encore plus performants, capables de répondre au cahier des charges de la DCE.

Les résultats obtenus dans cette thèse ouvrent la porte à de nombreuses perspectives de recherche. Tout d'abord, les premiers résultats de synthèse de MIP sur graphène épitaxié ont été concluants et ont permis la détection de l'isoproturon. Ce résultat prometteur devra être complété par une étude supplémentaire comparative des performances de détection des deux types de graphène. Les forces liant le graphène épitaxié à son substrat étant plus élevées que celles du graphène CVD, aucun problème de décollement du MIP n'a été observé jusqu'à présent sur ce type d'électrode. Cela signifie une plus grande liberté dans le choix des paramètres lors de l'électropolymérisation du MIP offrant un large éventail d'axes d'optimisation.

En premier lieu, pour valider l'application visée dans le projet MIGRASENS, la sélectivité du capteur devra être vérifiée et sa capacité à effectuer des mesures *in situ* devront être évaluées. La poursuite du projet porte sur la conception du réseau de microcapteurs ce qui nécessitera une étude de la miniaturisation des électrodes. Les méthodes de photolithographie en salle blanche permettent facilement de diminuer encore la surface des

électrodes, pour étudier l'impact de cette diminution sur les propriétés électrochimiques du graphène et sur la détection de l'isoproturon. Le passage à une multi-détection du réseau de microcapteurs va nécessiter de développer des capteurs sélectifs pour d'autres polluants.

D'un point de vue plus fondamental, le consortium réuni dans le projet pourrait étudier l'influence des conditions de croissance du graphène, qu'il s'agisse du graphène CVD ou épitaxié, sur la cinétique du transfert de charge du graphène et ses performances en tant que capteur MIP. Les croissances CVD à Annealsys pourraient être réalisées sur des substrats de nickel pour obtenir des FLG et évaluer l'impact du nombre de couches de graphène sur l'électrosynthèse des MIP. De même, au L2C, il est possible de modifier les paramètres de croissance sur SiC pour changer la morphologie des marches et ajuster le nombre de couches de graphène. À ce jour, les études effectuées au laboratoire ont toujours portées sur la face SiC(0001), mais il serait tout à fait envisageable d'utiliser la face SiC(000 $\bar{1}$ ), ce qui produirait un graphène FLG dont l'empilement et la morphologie des couches sont différents. Dans ce cadre, il serait intéressant d'approfondir les études par approche locale notamment par SECM mais en essayant d'atteindre des résolutions inférieures à la centaine de nanomètre. À ces dimensions, il serait possible d'observer à la fois la topographie des marches de SiC et l'électroactivité des FLG, sans être limité par la taille de l'électrode.



# Références bibliographiques

- [1] « Directive 2013/39/UE du Parlement européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau. 2013 ».
- [2] F. Gantois, S. Raveau, N. Guigues, B. Lepot, et A. Togola, « INVENTAIRE DES KITS DISPONIBLES COMMERCIALEMENT POUR LA MESURE DE PARAMETRES D'INTERET POUR LA SURVEILLANCE DES EAUX ».
- [3] P. Rebelo *et al.*, « Molecularly imprinted polymer-based electrochemical sensors for environmental analysis », *Biosens. Bioelectron.*, vol. 172, p. 112719, janv. 2021, doi: 10.1016/j.bios.2020.112719.
- [4] P. Landois *et al.*, « Growth of low doped monolayer graphene on SiC(0001) via sublimation at low argon pressure », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, n° 24, p. 15833-15841, 2017, doi: 10.1039/C7CP01012E.
- [5] T. Wang *et al.*, « Buffer layers inhomogeneity and coupling with epitaxial graphene unravelled by Raman scattering and graphene peeling », *Carbon*, vol. 163, p. 224-233, août 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2020.03.027.
- [6] E. Mathieu-Scheers *et al.*, « Trace anthracene electrochemical detection based on electropolymerized-molecularly imprinted polypyrrole modified glassy carbon electrode », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 848, p. 113253, sept. 2019, doi: 10.1016/j.jelechem.2019.113253.
- [7] S. Bouden, J. Pinson, et C. Vautrin-UI, « Electrografting of diazonium salts: A kinetics study », *Electrochem. Commun.*, vol. 81, p. 120-123, août 2017, doi: 10.1016/j.elecom.2017.06.007.
- [8] I. Sadriu *et al.*, « Molecularly imprinted polymer modified glassy carbon electrodes for the electrochemical analysis of isoproturon in water », *Talanta*, vol. 207, p. 120222, janv. 2020, doi: 10.1016/j.talanta.2019.120222.
- [9] P. Bollella *et al.*, « Beyond graphene: Electrochemical sensors and biosensors for biomarkers detection », *Biosens. Bioelectron.*, vol. 89, p. 152-166, mars 2017, doi: 10.1016/j.bios.2016.03.068.
- [10] A. G. Olabi, M. A. Abdelkareem, T. Wilberforce, et E. T. Sayed, « Application of graphene in energy storage device – A review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 135, p. 110026, janv. 2021, doi: 10.1016/j.rser.2020.110026.
- [11] G.-L. Radu, S. C. Lițescu, A. Enache, C. Albu, et S. A. V. Eremia, « Synergism between Graphene and Molecularly Imprinted Polymers in Developing Electrochemical Sensors for Agri-Food and Environmental Analyses », *Chemosensors*, vol. 11, n° 7, p. 380, juill. 2023, doi: 10.3390/chemosensors11070380.
- [12] « Le grenelle environnement, Rapport du rapporteur général », 2007. Consulté le: 17 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.vie-publique.fr/files/rapport/pdf/074000693.pdf>
- [13] « Agriculture et pacte vert - Commission européenne ». Consulté le: 17 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: [https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal/agriculture-and-green-deal\\_fr](https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal/agriculture-and-green-deal_fr)
- [14] « Conférence de presse sur la situation agricole », info.gouv.fr. Consulté le: 17 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.info.gouv.fr/discours/conference-de-presse-sur-la-situation-agricole>
- [15] « Pesticides : le coup de grâce de l'Europe ». Consulté le: 6 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: [https://info.mediapart.fr/optiext/optiextension.dll?ID=ErmlUjeD6T0OcnNXn0rvfv8HnultTXV\\_D5wypTEqTy7wFI43oogF2SSCIRLaJwgqb13ufqYrK1MifS6WJb2IVU\\_8xl](https://info.mediapart.fr/optiext/optiextension.dll?ID=ErmlUjeD6T0OcnNXn0rvfv8HnultTXV_D5wypTEqTy7wFI43oogF2SSCIRLaJwgqb13ufqYrK1MifS6WJb2IVU_8xl)
- [16] « La « qualité sanitaire » des eaux minérales Nestlé n'est pas garantie, selon une note confidentielle de l'Anses », *Le Monde.fr*, 4 avril 2024. Consulté le: 19 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: [https://www.lemonde.fr/planete/article/2024/04/04/la-qualite-sanitaire-des-eaux-minerales-nestle-n-est-pas-garantie-selon-une-note-confidentielle-de-l-anses\\_6225911\\_3244.html](https://www.lemonde.fr/planete/article/2024/04/04/la-qualite-sanitaire-des-eaux-minerales-nestle-n-est-pas-garantie-selon-une-note-confidentielle-de-l-anses_6225911_3244.html)

- [17] M. M. Nemat Alla et N. M. Hassan, « Alleviation of isoproturon toxicity to wheat by exogenous application of glutathione », *Pestic. Biochem. Physiol.*, vol. 112, p. 56-62, juin 2014, doi: 10.1016/j.pestbp.2014.04.012.
- [18] S. R. Sørensen, G. D. Bending, C. S. Jacobsen, A. Walker, et J. Aamand, « Microbial degradation of isoproturon and related phenylurea herbicides in and below agricultural fields », *FEMS Microbiol. Ecol.*, vol. 45, n° 1, p. 1-11, juill. 2003, doi: 10.1016/S0168-6496(03)00127-2.
- [19] « Implementing regulation - 2016/872 - EN - EUR-Lex ». Consulté le: 18 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: [https://eur-lex.europa.eu/eli/reg\\_impl/2016/872/oj](https://eur-lex.europa.eu/eli/reg_impl/2016/872/oj)
- [20] « World Health Organization, Guidelines for drinking-water quality, 4th ed., incorporating the 1st addendum, Chemical fact sheets (2011).pdf ».
- [21] J. Liu, « Phenylurea Herbicides », *Handb. Pestic. Toxicol.*.
- [22] S. R. Sørensen, G. D. Bending, C. S. Jacobsen, A. Walker, et J. Aamand, « Microbial degradation of isoproturon and related phenylurea herbicides in and below agricultural fields », *FEMS Microbiol. Ecol.*, vol. 45, n° 1, p. 1-11, juill. 2003, doi: 10.1016/S0168-6496(03)00127-2.
- [23] « INRS, Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES, Isoproturon Fiche toxicologique n°283 ».
- [24] I. Losito, A. Amorisco, T. Carbonara, S. Lofiego, et F. Palmisano, « Simultaneous determination of phenyl- and sulfonyl-urea herbicides in river water at sub-parts-per-billion level by on-line preconcentration and liquid chromatography–tandem mass spectrometry », *Anal. Chim. Acta*, vol. 575, n° 1, p. 89-96, août 2006, doi: 10.1016/j.aca.2006.05.063.
- [25] N. Wongkaew, M. Simsek, C. Griesche, et A. J. Baeumner, « Functional Nanomaterials and Nanostructures Enhancing Electrochemical Biosensors and Lab-on-a-Chip Performances: Recent Progress, Applications, and Future Perspective », *Chem. Rev.*, vol. 119, n° 1, p. 120-194, janv. 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00172.
- [26] Y. Liu, Q. Xue, C. Chang, R. Wang, Z. Liu, et L. He, « Recent progress regarding electrochemical sensors for the detection of typical pollutants in water environments », *Anal. Sci.*, vol. 38, n° 1, p. 55-70, janv. 2022, doi: 10.2116/analsci.21SAR12.
- [27] P. Noyrod, O. Chailapakul, W. Wonsawat, et S. Chuanuwatanakul, « The simultaneous determination of isoproturon and carbendazim pesticides by single drop analysis using a graphene-based electrochemical sensor », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 719, p. 54-59, avr. 2014, doi: 10.1016/j.jelechem.2014.02.001.
- [28] I. Sadriu *et al.*, « Molecularly imprinted polymer modified glassy carbon electrodes for the electrochemical analysis of isoproturon in water », *Talanta*, vol. 207, p. 120222, janv. 2020, doi: 10.1016/j.talanta.2019.120222.
- [29] Y. Zhou, F. Cheng, Y. Hong, J. Huang, X. Zhang, et X. Liao, « Rapid and Sensitive Detection of Isoproturon Via an Electrochemical Sensor Based on Highly Water-Dispersed Carbon Hybrid Material », *Food Anal. Methods*, vol. 13, n° 4, p. 839-849, avr. 2020, doi: 10.1007/s12161-020-01707-5.
- [30] J. A. Buledi *et al.*, « Electrochemical monitoring of isoproturon herbicide using NiO/V2O5/rGO/GCE », *J. Food Meas. Charact.*, vol. 17, n° 2, p. 1628-1639, avr. 2023, doi: 10.1007/s11694-022-01733-3.
- [31] P. T. Pınar, Y. Yardım, M. Gülcan, et Z. Şentürk, « The first approach for the simultaneous quantification of isoproturon, carbendazim, and carbofuran at the surface of a MIL-101(Cr) metal–organic framework-based electrode », *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 156, p. 111327, oct. 2023, doi: 10.1016/j.inoche.2023.111327.
- [32] D. Li *et al.*, « One-step ultrasonication-assisted synthesis of graphitized multi-walled carbon nanotubes@Super P Li nanocomposite for the determination of isoproturon », *J. Porous Mater.*, vol. 29, n° 3, p. 629-640, juin 2022, doi: 10.1007/s10934-022-01201-9.
- [33] K. S. Novoselov *et al.*, « Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films », *Science*, vol. 306, n° 5696, p. 666-669, oct. 2004, doi: 10.1126/science.1102896.
- [34] A. K. Geim et K. S. Novoselov, « THE RISE OF GRAPHENE », p. 14.



- [35]F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, et A. C. Ferrari, « Graphene photonics and optoelectronics », *Nat. Photonics*, vol. 4, n° 9, p. 611-622, sept. 2010, doi: 10.1038/nphoton.2010.186.
- [36]D. Akinwande *et al.*, « A review on mechanics and mechanical properties of 2D materials—Graphene and beyond », *Extreme Mech. Lett.*, vol. 13, p. 42-77, mai 2017, doi: 10.1016/j.eml.2017.01.008.
- [37]A. R. Urade, I. Lahiri, et K. S. Suresh, « Graphene Properties, Synthesis and Applications: A Review », *JOM*, vol. 75, n° 3, p. 614-630, mars 2023, doi: 10.1007/s11837-022-05505-8.
- [38]A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, et A. K. Geim, « The electronic properties of graphene », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, n° 1, p. 109-162, janv. 2009, doi: 10.1103/RevModPhys.81.109.
- [39]K. S. Novoselov *et al.*, « Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene », *Nature*, vol. 438, n° 7065, p. 197-200, nov. 2005, doi: 10.1038/nature04233.
- [40]S. V. Morozov *et al.*, « Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, n° 1, p. 016602, janv. 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.100.016602.
- [41]K. I. Bolotin *et al.*, « Ultrahigh electron mobility in suspended graphene », *Solid State Commun.*, vol. 146, n° 9-10, p. 351-355, juin 2008, doi: 10.1016/j.ssc.2008.02.024.
- [42]F. Schwierz, « Graphene transistors », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, n° 7, p. 487-496, juill. 2010, doi: 10.1038/nnano.2010.89.
- [43]S. Wang, X. Qi, D. Hao, R. Moro, Y. Ma, et L. Ma, « Review—Recent Advances in Graphene-Based Field-Effect-Transistor Biosensors: A Review on Biosensor Designing Strategy », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 169, n° 2, p. 027509, févr. 2022, doi: 10.1149/1945-7111/ac4f24.
- [44]I. Colmiais, V. Silva, J. Borme, P. Alpuim, et P. M. Mendes, « Towards RF graphene devices: A review », *FlatChem*, vol. 35, p. 100409, sept. 2022, doi: 10.1016/j.flatc.2022.100409.
- [45]L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, et M. S. Dresselhaus, « Raman spectroscopy in graphene », *Phys. Rep.*, vol. 473, n° 5-6, p. 51-87, avr. 2009, doi: 10.1016/j.physrep.2009.02.003.
- [46]V. Skákalová et A. Kaiser, *Graphene: Properties, Preparation, Characterisation and Devices*. 2014, p. 376.
- [47]P. Blake *et al.*, « Making graphene visible », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, n° 6, p. 063124, août 2007, doi: 10.1063/1.2768624.
- [48]A. N. Kolmogorov et V. H. Crespi, « Registry-dependent interlayer potential for graphitic systems », *Phys. Rev. B*, vol. 71, n° 23, p. 235415, juin 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.71.235415.
- [49]D. Tománek et S. G. Louie, « First-principles calculation of highly asymmetric structure in scanning-tunneling-microscopy images of graphite », *Phys. Rev. B*, vol. 37, n° 14, p. 8327-8336, mai 1988, doi: 10.1103/PhysRevB.37.8327.
- [50]M. Saeed, Y. Alshammari, S. A. Majeed, et E. Al-Nasrallah, « Chemical Vapour Deposition of Graphene—Synthesis, Characterisation, and Applications: A Review », *Molecules*, vol. 25, n° 17, p. 3856, août 2020, doi: 10.3390/molecules25173856.
- [51]X. Li *et al.*, « Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils », *Science*, vol. 324, n° 5932, p. 1312-1314, juin 2009, doi: 10.1126/science.1171245.
- [52]A. Dahal et M. Batzill, « Graphene–nickel interfaces: a review », *Nanoscale*, vol. 6, n° 5, p. 2548, 2014, doi: 10.1039/c3nr05279f.
- [53]L. Ma, W. Ren, et H. Cheng, « Transfer Methods of Graphene from Metal Substrates: A Review », *Small Methods*, vol. 3, n° 7, p. 1900049, juill. 2019, doi: 10.1002/smt.201900049.
- [54]A. Michon, S. Vézian, A. Ouerghi, M. Zielinski, T. Chassagne, et M. Portail, « Direct growth of few-layer graphene on 6H-SiC and 3C-SiC/Si via propane chemical vapor deposition », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, n° 17, p. 171909, oct. 2010, doi: 10.1063/1.3503972.

- [55] E. Moreau *et al.*, « Graphene growth by molecular beam epitaxy on the carbon-face of SiC », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, n° 24, p. 241907, déc. 2010, doi: 10.1063/1.3526720.
- [56] H. Tetlow, J. Posthuma de Boer, I. J. Ford, D. D. Vvedensky, J. Coraux, et L. Kantorovich, « Growth of epitaxial graphene: Theory and experiment », *Phys. Rep.*, vol. 542, n° 3, p. 195-295, sept. 2014, doi: 10.1016/j.physrep.2014.03.003.
- [57] A. J. Van Bommel, J. E. Crombeen, et A. Van Tooren, « LEED and Auger electron observations of the SiC(0001) surface », *Surf. Sci.*, vol. 48, n° 2, p. 463-472, mars 1975, doi: 10.1016/0039-6028(75)90419-7.
- [58] C. Virojanadara, M. Syväjarvi, R. Yakimova, L. I. Johansson, A. A. Zakharov, et T. Balasubramanian, « Homogeneous large-area graphene layer growth on 6 H - SiC(0001) », *Phys. Rev. B*, vol. 78, n° 24, p. 245403, déc. 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.78.245403.
- [59] G. R. Yazdi, T. Iakimov, et R. Yakimova, « Epitaxial Graphene on SiC: A Review of Growth and Characterization », *Crystals*, vol. 6, n° 5, Art. n° 5, mai 2016, doi: 10.3390/cryst6050053.
- [60] J. Jian et J. Sun, « A Review of Recent Progress on Silicon Carbide for Photoelectrochemical Water Splitting », *Sol. RRL*, vol. 4, n° 7, p. 2000111, juill. 2020, doi: 10.1002/solr.202000111.
- [61] M. L. Bolen, S. E. Harrison, L. B. Biedermann, et M. A. Capano, « Graphene formation mechanisms on 4 H -SiC ( 0001 ) », *Phys. Rev. B*, vol. 80, n° 11, p. 115433, sept. 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.80.115433.
- [62] W. Norimatsu et M. Kusunoki, « Epitaxial graphene on SiC{0001}: advances and perspectives », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, n° 8, p. 3501, 2014, doi: 10.1039/c3cp54523g.
- [63] S. K. Lilov, « Study of the equilibrium processes in the gas phase during silicon carbide sublimation », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 21, n° 1, p. 65-69, sept. 1993, doi: 10.1016/0921-5107(93)90267-Q.
- [64] G. G. Jernigan *et al.*, « Comparison of Epitaxial Graphene on Si-face and C-face 4H SiC Formed by Ultrahigh Vacuum and RF Furnace Production », *Nano Lett.*, vol. 9, n° 7, p. 2605-2609, juill. 2009, doi: 10.1021/nl900803z.
- [65] I. Shteplyuk, F. Giannazzo, et R. Yakimova, « Epitaxial Graphene on 4H-SiC (0001) as a Versatile Platform for Materials Growth: Mini-Review », *Appl. Sci.*, vol. 11, n° 13, p. 5784, juin 2021, doi: 10.3390/app11135784.
- [66] J. Bao, O. Yasui, W. Norimatsu, K. Matsuda, et M. Kusunoki, « Sequential control of step-bunching during graphene growth on SiC (0001) », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, n° 8, p. 081602, août 2016, doi: 10.1063/1.4961630.
- [67] S. Goler *et al.*, « Revealing the atomic structure of the buffer layer between SiC(0 0 0 1) and epitaxial graphene », *Carbon*, vol. 51, p. 249-254, janv. 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2012.08.050.
- [68] K. V. Emtsev, F. Speck, Th. Seyller, L. Ley, et J. D. Riley, « Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC{0001} surfaces: A comparative photoelectron spectroscopy study », *Phys. Rev. B*, vol. 77, n° 15, p. 155303, avr. 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.77.155303.
- [69] C. Riedl, C. Coletti, et U. Starke, « Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC(0 0 0 1): a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 43, n° 37, p. 374009, sept. 2010, doi: 10.1088/0022-3727/43/37/374009.
- [70] G. R. Yazdi, R. Vasiliauskas, T. Iakimov, A. Zakharov, M. Syväjärvi, et R. Yakimova, « Growth of large area monolayer graphene on 3C-SiC and a comparison with other SiC polytypes », *Carbon*, vol. 57, p. 477-484, juin 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2013.02.022.
- [71] T. Wang, « Growth of epitaxial graphene on SiC (0001) by sublimation at low argon pressure », 2018.
- [72] H. Hrich, « Vers la maîtrise de la morphologie de surface et de la couche tampon en dessous du graphène sur SiC(0001): croissance, propriétés optiques et électriques. »,

- <http://www.theses.fr>. Consulté le: 27 novembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/s228099>
- [73] T. Low, V. Perebeinos, J. Tersoff, et Ph. Avouris, « Deformation and Scattering in Graphene over Substrate Steps », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, n° 9, p. 096601, mars 2012, doi: 10.1103/PhysRevLett.108.096601.
- [74] A. Sinterhauf, G. A. Traeger, D. Momeni, K. Pierz, H. W. Schumacher, et M. Wenderoth, « Unraveling the origin of local variations in the step resistance of epitaxial graphene on SiC: a quantitative scanning tunneling potentiometry study », *Carbon*, vol. 184, p. 463-469, oct. 2021, doi: 10.1016/j.carbon.2021.08.050.
- [75] K. W. Clark, X.-G. Zhang, I. V. Vlassiuk, G. He, R. M. Feenstra, et A.-P. Li, « Spatially Resolved Mapping of Electrical Conductivity across Individual Domain (Grain) Boundaries in Graphene », *ACS Nano*, vol. 7, n° 9, p. 7956-7966, sept. 2013, doi: 10.1021/nn403056k.
- [76] T. Yager *et al.*, « Express Optical Analysis of Epitaxial Graphene on SiC: Impact of Morphology on Quantum Transport », *Nano Lett.*, vol. 13, n° 9, p. 4217-4223, sept. 2013, doi: 10.1021/nl402347g.
- [77] P. Willke, M. A. Schneider, et M. Wenderoth, « Electronic Transport Properties of 1D-Defects in Graphene and Other 2D-Systems », *Ann. Phys.*, vol. 529, n° 11, p. 1700003, nov. 2017, doi: 10.1002/andp.201700003.
- [78] R. Raccichini, « The role of graphene for electrochemical energy storage », *Nat. Mater.*
- [79] M. Bahri *et al.*, « Recent advances in chemical vapour deposition techniques for graphene-based nanoarchitectures: From synthesis to contemporary applications », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 475, p. 214910, janv. 2023, doi: 10.1016/j.ccr.2022.214910.
- [80] V. Panchal, D. Cox, R. Yakimova, et O. Kazakova, « Epitaxial Graphene Sensors for Detection of Small Magnetic Moments », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 49, n° 1, p. 97-100, janv. 2013, doi: 10.1109/TMAG.2012.2218277.
- [81] A. A. Lebedev *et al.*, « Graphene on SiC Substrate as Biosensor: Theoretical Background, Preparation, and Characterization », *Materials*, vol. 14, n° 3, Art. n° 3, janv. 2021, doi: 10.3390/ma14030590.
- [82] C. Yu *et al.*, « Epitaxial graphene gas sensors on SiC substrate with high sensitivity », *J. Semicond.*, vol. 41, n° 3, p. 032101, mars 2020, doi: 10.1088/1674-4926/41/3/032101.
- [83] M. Karlsson *et al.*, « Chemical Sensors Generated on Wafer-Scale Epitaxial Graphene for Application to Front-Line Drug Detection », *Sensors*, vol. 19, n° 10, p. 2214, mai 2019, doi: 10.3390/s19102214.
- [84] S. A. Trammell *et al.*, « NRL NISE-Electrochemical Detection of Heavy Metals and Polyfluoroalkyl-Compounds ».
- [85] T. J. Anderson *et al.*, « Ultraviolet detector based on graphene/SiC heterojunction », *Appl. Phys. Express*, vol. 8, n° 4, p. 041301, mars 2015, doi: 10.7567/APEX.8.041301.
- [86] S. Lara-Avila *et al.*, « Towards quantum-limited coherent detection of terahertz waves in charge-neutral graphene », *Nat. Astron.*, vol. 3, n° 11, p. 983-988, août 2019, doi: 10.1038/s41550-019-0843-7.
- [87] M. Czerniak-Reczulska, A. Niedzielska, et A. Jędrzejczak, « Graphene as a Material for Solar Cells Applications », *Adv. Mater. Sci.*, vol. 15, n° 4, p. 67-81, déc. 2015, doi: 10.1515/adms-2015-0024.
- [88] J. Baranwal, B. Barse, G. Gatto, G. Broncova, et A. Kumar, « Electrochemical Sensors and Their Applications: A Review », *Chemosensors*, vol. 10, n° 9, p. 363, sept. 2022, doi: 10.3390/chemosensors10090363.
- [89] A. Bratov, N. Abramova, et A. Ipatov, « Recent trends in potentiometric sensor arrays—A review », *Anal. Chim. Acta*, vol. 678, n° 2, p. 149-159, sept. 2010, doi: 10.1016/j.aca.2010.08.035.
- [90] N. Jaffrezic-Renault et S. V. Dzyadevych, « Conductometric Microbiosensors for Environmental Monitoring », *Sensors*, vol. 8, n° 4, p. 2569-2588, avr. 2008.
- [91] Z. Štukovnik, R. Fuchs-Godec, et U. Bren, « Nanomaterials and Their Recent Applications in Impedimetric Biosensing », *Biosensors*, vol. 13, n° 10, p. 899, sept. 2023, doi: 10.3390/bios13100899.

- [92] A. Sinha, Dhanjai, R. Jain, H. Zhao, P. Karolia, et N. Jadon, « Voltammetric sensing based on the use of advanced carbonaceous nanomaterials: a review », *Microchim. Acta*, vol. 185, n° 2, p. 89, févr. 2018, doi: 10.1007/s00604-017-2626-0.
- [93] H. Devnani, C. Sharma, H. Devnani, et C. Sharma, « Recent Advances in Voltammetric Sensing », in *Frontiers in Voltammetry*, IntechOpen, 2022. doi: 10.5772/intechopen.108595.
- [94] J. Tsukamoto, « Recent advances in highly conductive polyacetylene », *Adv. Phys.*, vol. 41, n° 6, p. 509-546, déc. 1992, doi: 10.1080/00018739200101543.
- [95] G. Anantha-lyengar *et al.*, « Functionalized conjugated polymers for sensing and molecular imprinting applications », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 88, p. 1-129, janv. 2019, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2018.08.001.
- [96] A. G. S. Al-Azzawi *et al.*, « A Mini Review on the Development of Conjugated Polymers: Steps towards the Commercialization of Organic Solar Cells », *Polymers*, vol. 15, n° 1, p. 164, déc. 2022, doi: 10.3390/polym15010164.
- [97] A. J. Heeger, « Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture) », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 40, n° 14, p. 2591-2611, juill. 2001, doi: 10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2591::AID-ANIE2591>3.0.CO;2-0.
- [98] P.-H. Aubert et C. Plesse, « Les polymères conducteurs électroniques ».
- [99] K. Deshmukh, M. Basheer Ahamed, R. R. Deshmukh, S. K. Khadheer Pasha, P. R. Bhagat, et K. Chidambaram, « Biopolymer Composites With High Dielectric Performance: Interface Engineering », in *Biopolymer Composites in Electronics*, Elsevier, 2017, p. 27-128. doi: 10.1016/B978-0-12-809261-3.00003-6.
- [100] A. L. Pang, A. Arsad, et M. Ahmadipour, « Synthesis and factor affecting on the conductivity of polypyrrole: a short review », *Polym. Adv. Technol.*, vol. 32, n° 4, p. 1428-1454, avr. 2021, doi: 10.1002/pat.5201.
- [101] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, et G. P. Gardini, « Electrochemical polymerization of pyrrole », *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, n° 14, p. 635, 1979, doi: 10.1039/c39790000635.
- [102] E. G. Pineda, L. A. Azpeitia, M. J. R. Presa, A. E. Bolzán, et C. A. Gervasi, « Benchmarking electrodes modified with bi-doped polypyrrole for sensing applications », *Electrochimica Acta*, vol. 444, p. 142011, mars 2023, doi: 10.1016/j.electacta.2023.142011.
- [103] A. Ramanavičius, A. Ramanavičienė, et A. Malinauskas, « Electrochemical sensors based on conducting polymer—polypyrrole », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 27, p. 6025-6037, août 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2005.11.052.
- [104] Y. Huang *et al.*, « Nanostructured Polypyrrole as a flexible electrode material of supercapacitor », *Nano Energy*, vol. 22, p. 422-438, avr. 2016, doi: 10.1016/j.nanoen.2016.02.047.
- [105] R. B. Choudhary, S. Ansari, et B. Purty, « Robust electrochemical performance of polypyrrole (PPy) and polyindole (PI) based hybrid electrode materials for supercapacitor application: A review », *J. Energy Storage*, vol. 29, p. 101302, juin 2020, doi: 10.1016/j.est.2020.101302.
- [106] A. Kausaite-Minkstimiene, V. Mazeiko, A. Ramanaviciene, et A. Ramanavicius, « Evaluation of chemical synthesis of polypyrrole particles », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 483, p. 224-231, oct. 2015, doi: 10.1016/j.colsurfa.2015.05.008.
- [107] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, et G. Sabouraud, « The mechanisms of pyrrole electropolymerization », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 29, n° 5, p. 283-293, janv. 2000, doi: 10.1039/A807124A.
- [108] Z. Chen, « Development of conducting polymer based wearable supercapacitors », University of Wollongong, 2016. Consulté le: 2 juillet 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.201503498>
- [109] T.-H. Le, Y. Kim, et H. Yoon, « Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers », *Polymers*, vol. 9, n° 12, p. 150, avr. 2017, doi: 10.3390/polym9040150.

- [110] « 1998, T. W. Lewis, A study of the overoxidation of the conducting polymer polypyrrole ». Consulté le: 6 mars 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://ro.uow.edu.au/cgi/viewcontent.cgi?article=2107&context=theses>
- [111] I. Rodríguez, B. R. Scharifker, et J. Mostany, « In situ FTIR study of redox and overoxidation processes in polypyrrole films », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 491, n° 1-2, p. 117-125, sept. 2000, doi: 10.1016/S0022-0728(00)00194-7.
- [112] S. P. Ozkorucuklu, Y. Sahin, et G. Alsancak, « Voltammetric Behaviour of Sulfamethoxazole on Electropolymerized-Molecularly Imprinted Overoxidized Polypyrrole », *Sensors*, vol. 8, n° 12, p. 8463-8478, déc. 2008, doi: 10.3390/s8128463.
- [113] L. Özcan, M. Sahin, et Y. Sahin, « Electrochemical Preparation of a Molecularly Imprinted Polypyrrole-modified Pencil Graphite Electrode for Determination of Ascorbic Acid », *Sensors*, vol. 8, n° 9, p. 5792-5805, sept. 2008, doi: 10.3390/s8095792.
- [114] G. Anantha-Iyengar *et al.*, « Functionalized conjugated polymers for sensing and molecular imprinting applications », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 88, p. 1-129, janv. 2019, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2018.08.001.
- [115] K. Haupt, A. V. Linares, M. Bompert, et B. T. S. Bui, « Molecularly Imprinted Polymers », in *Molecular Imprinting*, vol. 325, K. Haupt, Éd., in Topics in Current Chemistry, vol. 325. , Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, p. 1-28. doi: 10.1007/128\_2011\_307.
- [116] C. Nantasenamat, T. Naenna, C. I. N. Ayudhya, et V. Prachayasittikul, « Quantitative prediction of imprinting factor of molecularly imprinted polymers by artificial neural network », *J. Comput. Aided Mol. Des.*, vol. 19, n° 7, p. 509-524, juill. 2005, doi: 10.1007/s10822-005-9004-4.
- [117] V. Ayerdurai, M. Cieplak, et W. Kutner, « Molecularly imprinted polymer-based electrochemical sensors for food contaminants determination », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 158, p. 116830, janv. 2023, doi: 10.1016/j.trac.2022.116830.
- [118] J. J. BelBruno, « Molecularly Imprinted Polymers », *Chem. Rev.*, vol. 119, n° 1, p. 94-119, janv. 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00171.
- [119] J. Ashley, « Molecularly imprinted polymers for sample preparation and biosensing in food analysis\_ Progress and perspectives », *Biosens. Bioelectron.*, 2017.
- [120] « 2022\_thesis\_O. Lourhzal\_Fonctionnalisation d'électrodes de carbone par des polymères à empreintes moléculaires pour le développement de capteurs environnementaux : Etude de la nanostructuration du MIP et comparaison des techniques de détection sur les performances analytiques ».
- [121] « 2021\_thesis\_lmer Sadriu\_Elaboration de capteurs environnementaux à base de graphène fonctionnalisé permettant la détection de micropolluants émergents dans les eaux.pdf ».
- [122] M. C. Blanco-López, M. J. Lobo-Castañón, A. J. Miranda-Ordieres, et P. Tuñón-Blanco, « Electrochemical sensors based on molecularly imprinted polymers », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 23, n° 1, p. 36-48, janv. 2004, doi: 10.1016/S0165-9936(04)00102-5.
- [123] R. S. Hutchins et L. G. Bachas, « Nitrate-Selective Electrode Developed by Electrochemically Mediated Imprinting/Doping of Polypyrrole », *Anal. Chem.*, vol. 67, n° 10, p. 1654-1660, mai 1995, doi: 10.1021/ac00106a002.
- [124] N. Maouche, M. Guergouri, S. Gam-Derouich, M. Jouini, B. Nessark, et M. M. Chehimi, « Molecularly imprinted polypyrrole films: Some key parameters for electrochemical picomolar detection of dopamine », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 685, p. 21-27, oct. 2012, doi: 10.1016/j.jelechem.2012.08.020.
- [125] C. Zhang *et al.*, « A highly selective electrochemical sensor based on molecularly imprinted polypyrrole-modified gold electrode for the determination of glyphosate in cucumber and tap water », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 409, n° 30, p. 7133-7144, déc. 2017, doi: 10.1007/s00216-017-0671-5.
- [126] V. Ratautaite *et al.*, « Molecularly imprinted polypyrrole based sensor for the detection of SARS-CoV-2 spike glycoprotein », *Electrochimica Acta*, vol. 403, p. 139581, janv. 2022, doi: 10.1016/j.electacta.2021.139581.

- [127] H. da Silva, J. G. Pacheco, J. MCS Magalhães, S. Viswanathan, et C. Delerue-Matos, « MIP-graphene-modified glassy carbon electrode for the determination of trimethoprim », *Biosens. Bioelectron.*, vol. 52, p. 56-61, févr. 2014, doi: 10.1016/j.bios.2013.08.035.
- [128] M. de L. Gonçalves, L. A. N. Truta, M. G. F. Sales, et F. T. C. Moreira, « Electrochemical Point-of Care (PoC) Determination of Interleukin-6 (IL-6) Using a Pyrrole (Py) Molecularly Imprinted Polymer (MIP) on a Carbon-Screen Printed Electrode (C-SPE) », *Anal. Lett.*, vol. 54, n° 16, p. 2611-2623, nov. 2021, doi: 10.1080/00032719.2021.1879108.
- [129] K. K. Tadi, R. V. Motghare, et V. Ganesh, « Electrochemical Detection of Sulfanilamide Using Pencil Graphite Electrode Based on Molecular Imprinting Technology », *Electroanalysis*, vol. 26, n° 11, p. 2328-2336, nov. 2014, doi: 10.1002/elan.201400251.
- [130] Y. Wu *et al.*, « Electropolymerization of molecularly imprinted polypyrrole film on multiwalled carbon nanotube surface for highly selective and stable determination of carcinogenic amaranth », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 895, p. 115494, août 2021, doi: 10.1016/j.jelechem.2021.115494.
- [131] B. V. M. Silva, B. A. G. Rodríguez, G. F. Sales, M. D. P. T. Sotomayor, et R. F. Dutra, « An ultrasensitive human cardiac troponin T graphene screen-printed electrode based on electropolymerized-molecularly imprinted conducting polymer », *Biosens. Bioelectron.*, vol. 77, p. 978-985, mars 2016, doi: 10.1016/j.bios.2015.10.068.
- [132] Y. Li *et al.*, « A graphene nanoplatelet-polydopamine molecularly imprinted biosensor for Ultratrace creatinine detection », *Biosens. Bioelectron.*, vol. 216, p. 114638, nov. 2022, doi: 10.1016/j.bios.2022.114638.
- [133] L. Chen, X. Wang, W. Lu, X. Wu, et J. Li, « Molecular imprinting: perspectives and applications », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, n° 8, p. 2137-2211, 2016, doi: 10.1039/C6CS00061D.
- [134] F. Zouaoui *et al.*, « Theoretical study and analytical performance of a lysozyme impedimetric microsensor based on a molecularly imprinted chitosan film », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 339, p. 129903, juill. 2021, doi: 10.1016/j.snb.2021.129903.
- [135] C. Malitesta, E. Mazzotta, R. A. Picca, A. Poma, I. Chianella, et S. A. Piletsky, « MIP sensors – the electrochemical approach », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 402, n° 5, p. 1827-1846, févr. 2012, doi: 10.1007/s00216-011-5405-5.
- [136] M. A. Beluomini, J. L. da Silva, A. C. de Sá, E. Buffon, T. C. Pereira, et N. R. Stradiotto, « Electrochemical sensors based on molecularly imprinted polymer on nanostructured carbon materials: A review », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 840, p. 343-366, mai 2019, doi: 10.1016/j.jelechem.2019.04.005.
- [137] X. Tang, M. Debligny, D. Lahem, Y. Yan, et J.-P. Raskin, « A Review on Functionalized Graphene Sensors for Detection of Ammonia », *Sensors*, vol. 21, n° 4, p. 1443, févr. 2021, doi: 10.3390/s21041443.
- [138] R. Holze, « Overoxidation of Intrinsically Conducting Polymers », *Polymers*, vol. 14, n° 8, p. 1584, avr. 2022, doi: 10.3390/polym14081584.
- [139] J. Aguilar-Hernández et K. Potje-Kamloth, « Optical and electrical characterization of a conducting polypyrrole composite prepared by in situ electropolymerization », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 1, n° 8, p. 1735-1742, 1999, doi: 10.1039/a808632j.
- [140] Y. Kong, W. Zhao, S. Yao, J. Xu, W. Wang, et Z. Chen, « Molecularly imprinted polypyrrole prepared by electrodeposition for the selective recognition of tryptophan enantiomers », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 115, n° 4, p. 1952-1957, févr. 2010, doi: 10.1002/app.31165.
- [141] B. Deiminiat, G. H. Rounaghi, et M. H. Arbab-Zavar, « Development of a new electrochemical imprinted sensor based on poly-pyrrole, sol-gel and multiwall carbon nanotubes for determination of tramadol », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 238, p. 651-659, janv. 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.07.110.
- [142] O. Domínguez-Renedo, A. M. Navarro-Cuñado, V. Arnáiz-Lozano, et M. A. Alonso-Lomillo, « Molecularly imprinted polypyrrole based electrochemical sensor for selective determination of 4-ethylphenol », *Talanta*, vol. 207, p. 120351, janv. 2020, doi: 10.1016/j.talanta.2019.120351.

- [143] S. M. Oliveira *et al.*, « High-performance electrochemical sensor based on molecularly imprinted polypyrrole-graphene modified glassy carbon electrode », *Thin Solid Films*, vol. 699, p. 137875, avr. 2020, doi: 10.1016/j.tsf.2020.137875.
- [144] X. Kan, H. Zhou, C. Li, A. Zhu, Z. Xing, et Z. Zhao, « Imprinted electrochemical sensor for dopamine recognition and determination based on a carbon nanotube/polypyrrole film », *Electrochimica Acta*, vol. 63, p. 69-75, févr. 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2011.12.086.
- [145] L. Yang, J. Yang, B. Xu, F. Zhao, et B. Zeng, « Facile preparation of molecularly imprinted polypyrrole-graphene-multiwalled carbon nanotubes composite film modified electrode for rutin sensing », *Talanta*, vol. 161, p. 413-418, déc. 2016, doi: 10.1016/j.talanta.2016.08.080.
- [146] M. A. Beluomini, J. L. da Silva, et N. R. Stradiotto, « Amperometric determination of myo-inositol by using a glassy carbon electrode modified with molecularly imprinted polypyrrole, reduced graphene oxide and nickel nanoparticles », *Microchim. Acta*, vol. 185, n° 3, p. 170, mars 2018, doi: 10.1007/s00604-018-2710-0.
- [147] P. T. Do *et al.*, « A highly sensitive electrode modified with graphene, gold nanoparticles, and molecularly imprinted over-oxidized polypyrrole for electrochemical determination of dopamine », *J. Mol. Liq.*, vol. 198, p. 307-312, oct. 2014, doi: 10.1016/j.molliq.2014.07.029.
- [148] J. D. Adams *et al.*, « A Molecularly Imprinted Polymer-Graphene Sensor Antenna Hybrid for Ultra Sensitive Chemical Detection », *IEEE Sens. J.*, vol. 19, n° 16, p. 6571-6577, août 2019, doi: 10.1109/JSEN.2019.2913143.
- [149] X. Tang *et al.*, « A Fast and Room-Temperature Operation Ammonia Sensor Based on Compound of Graphene With Polypyrrole », *IEEE Sens. J.*, vol. 18, n° 22, p. 9088-9096, nov. 2018, doi: 10.1109/JSEN.2018.2869203.
- [150] T. Yoon *et al.*, « An ultra-sensitive, flexible and transparent gas detection film based on well-ordered flat polypyrrole on single-layered graphene », *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, n° 5, p. 2257-2263, 2018, doi: 10.1039/C7TA10019A.
- [151] A. Devadoss *et al.*, « Ultrathin Functional Polymer Modified Graphene for Enhanced Enzymatic Electrochemical Sensing », *Biosensors*, vol. 9, n° 1, p. 16, janv. 2019, doi: 10.3390/bios9010016.
- [152] Y. Zhang, Z. Wang, et H. Luo, « A novel sensing platform based on Polyglycine-Modified CVD Graphene for the Simultaneous Determination of Dopamine, Uric Acid, Guanine and Adenine », *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 15, n° 11, p. 11387-11400, nov. 2020, doi: 10.20964/2020.11.14.
- [153] V. Mishyn *et al.*, « Controlled covalent functionalization of a graphene-channel of a field effect transistor as an ideal platform for (bio)sensing applications », *Nanoscale Horiz.*, vol. 6, n° 10, p. 819-829, 2021, doi: 10.1039/D1NH00355K.
- [154] K. Miki, T. Watanabe, et S. Koh, « Electrochemical Characterization of CVD-Grown Graphene for Designing Electrode/Biomolecule Interfaces », *Crystals*, vol. 10, n° 4, p. 241, mars 2020, doi: 10.3390/cryst10040241.
- [155] Z. Tehrani *et al.*, « Generic epitaxial graphene biosensors for ultrasensitive detection of cancer risk biomarker », *2D Mater.*, vol. 1, n° 2, p. 025004, sept. 2014, doi: 10.1088/2053-1583/1/2/025004.
- [156] G. Liu, T. Böcking, et J. J. Gooding, « Diazonium salts: Stable monolayers on gold electrodes for sensing applications », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 600, n° 2, p. 335-344, févr. 2007, doi: 10.1016/j.jelechem.2006.09.012.
- [157] A. Lipatov, B. B. Wymore, A. Fursina, T. H. Vo, A. Sinitskii, et J. G. Redepenning, « Electropolymerization of Poly(phenylene oxide) on Graphene as a Top-Gate Dielectric », *Chem. Mater.*, vol. 27, n° 1, p. 157-165, janv. 2015, doi: 10.1021/cm503688p.
- [158] N. L. Ritzert *et al.*, « Single layer graphene as an electrochemical platform », *Faraday Discuss*, p. 10.1039/C4FD00060A, août 2014, doi: 10.1039/C4FD00060A.
- [159] H. Hrich *et al.*, « Toward the Reproducible Growth of Graphene on Wide SiC Steps: A Study of the Geometric Properties of 4H-SiC (0001) Substrates », *Mater. Sci. Forum*, vol. 1062, p. 59-63, mai 2022, doi: 10.4028/p-1ak21z.

- [160] « A new radiation [Reproduced from Indian J. Phys., 1928, 2, 387–398] », 2021.
- [161] M. D. Fontana, D. Chapron, T. H. Kauffmann, et P. Bourson, « Spectroscopie Raman des défauts dans les matériaux », *Opt. Photonique*, avr. 2017, doi: 10.51257/a-v1-e6322.
- [162] J. R. Ferraro et K. Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy*. Academic Press, 2012.
- [163] *2002\_Techniques de l'ingénieur\_Colomban\_Imagerie Raman de matériaux et dispositifs hétérogènes*. Consulté le: 8 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-etudes-et-proprietes-des-metaux-tiamb/archive-1/imagerie-raman-de-materiaux-et-dispositifs-heterogenes-re5/analyse-de-phases-et-imagerie-re5labniv10002.html>
- [164] A. C. Ferrari et D. M. Basko, « Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, n° 4, p. 235-246, avr. 2013, doi: 10.1038/nnano.2013.46.
- [165] A. Jorio, L. G. Cançado, et L. M. Malard, « Vibrations in Graphene », in *2D Materials*, 1<sup>re</sup> éd., P. Avouris, T. F. Heinz, et T. Low, Éd., Cambridge University Press, 2017, p. 71-89. doi: 10.1017/9781316681619.006.
- [166] M. Bayle *et al.*, « Determining the number of layers in few-layer graphene by combining Raman spectroscopy and optical contrast: Number of graphene layers by combining Raman spectroscopy and optical contrast », *J. Raman Spectrosc.*, vol. 49, n° 1, p. 36-45, janv. 2018, doi: 10.1002/jrs.5279.
- [167] Goyer, J. Charlier, et P. Mailley, « 2008\_Goyer\_Développement d'une microscopie électrochimique à médiateur lié à la sonde en vue de son application à l'étude du fonctionnement d'une molécule d'enzyme unique », 2008.
- [168] « Tapping mode ». Consulté le: 9 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.parksystems.com/park-spm-modes/91-standard-imaging-mode/2204-tapping-mode>
- [169] B. Pittenger, N. Erina, et C. Su, « Quantitative Mechanical Property Mapping at the Nanoscale with PeakForce QNM ».
- [170] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 8th ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2005.
- [171] « Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM) ». Consulté le: 10 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.parksystems.com/index.php/park-spm-modes/93-dielectric-piezoelectric/232-scanning-kelvin-probe-microscopy-skpm>
- [172] « 1958\_Van der Pauw\_a method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape pdf.pdf ».
- [173] « On a New Action of the Magnet on Electric Currents », p. 7, 2022.
- [174] « Électrochimie - Cours, ENS Lyon ». Consulté le: 27 mars 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://perso.ens-lyon.fr/mathieu.berdous/Ressources/LC/Ressources/electrochimie.pdf>
- [175] M. Strojnik, « Specific resistivity of glassy-carbon and its temperature dependence », présenté à SPIE Optics + Photonics, V. L. Gamiz, P. S. Idell, et M. S. Strojnik, Éd., San Diego, California, USA, août 2006, p. 63070S. doi: 10.1117/12.683358.
- [176] « 2019\_thesis\_E. MATHIEU-SCHEERS - Développement de capteurs électrochimiques pour la détection de micropolluants prioritaires ».
- [177] A. F. Diaz, J. I. Castillo, J. A. Logan, et W.-Y. Lee, « ELECTROCHEMISTRY OF CONDUCTING POLYPYRROLE FILMS », p. 18.
- [178] J. Dejeu, A. E. Taouil, P. Rougeot, S. Lakard, F. Lallemand, et B. Lakard, « Morphological and adhesive properties of polypyrrole films synthesized by sonoelectrochemical technique », *Synth. Met.*, vol. 160, n° 23-24, p. 2540-2545, déc. 2010, doi: 10.1016/j.synthmet.2010.10.002.
- [179] Y. Song, W. Zou, Q. Lu, L. Lin, et Z. Liu, « Graphene Transfer: Paving the Road for Applications of Chemical Vapor Deposition Graphene », *Small*, vol. 17, n° 48, p. 2007600, déc. 2021, doi: 10.1002/smll.202007600.
- [180] N. Hong, D. Kireev, Q. Zhao, D. Chen, D. Akinwande, et W. Li, « Roll-to-Roll Dry Transfer of Large-Scale Graphene », *Adv. Mater.*, vol. 34, n° 3, p. 2106615, janv. 2022, doi: 10.1002/adma.202106615.



- [181] S. Bae *et al.*, « 30 inch Roll-Based Production of High-Quality Graphene Films for Flexible Transparent Electrodes ».
- [182] C. H. A. Wong et M. Pumera, « Electrochemical Delamination and Chemical Etching of Chemical Vapor Deposition Graphene: Contrasting Properties », *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, n° 8, p. 4682-4690, mars 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b00329.
- [183] C. J. L. de la Rosa *et al.*, « Frame assisted H<sub>2</sub> O electrolysis induced H<sub>2</sub> bubbling transfer of large area graphene grown by chemical vapor deposition on Cu », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, n° 2, p. 022101, janv. 2013, doi: 10.1063/1.4775583.
- [184] Y. Wang *et al.*, « Electrochemical Delamination of CVD-Grown Graphene Film: Toward the Recyclable Use of Copper Catalyst », *ACS Nano*, vol. 5, n° 12, p. 9927-9933, déc. 2011, doi: 10.1021/nn203700w.
- [185] G. Soni, S. Srivastava, P. Soni, P. Kalotra, et Y. K. Vijay, « Optical, mechanical and structural properties of PMMA/SiO<sub>2</sub> nanocomposite thin films », *Mater. Res. Express*, vol. 5, n° 1, p. 015302, janv. 2018, doi: 10.1088/2053-1591/aaa0f7.
- [186] S. J. Kim *et al.*, « Ultraclean Patterned Transfer of Single-Layer Graphene by Recyclable Pressure Sensitive Adhesive Films », *Nano Lett.*, vol. 15, n° 5, p. 3236-3240, mai 2015, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b00440.
- [187] W. Jung, J. Park, T. Yoon, T.-S. Kim, S. Kim, et C.-S. Han, « Prevention of Water Permeation by Strong Adhesion Between Graphene and SiO<sub>2</sub> Substrate », *Small*, vol. 10, n° 9, p. 1704-1711, mai 2014, doi: 10.1002/smll.201302729.
- [188] W. Wang, S. Yang, et A. Wang, « Observation of the unexpected morphology of graphene wrinkle on copper substrate », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, p. 8244, août 2017, doi: 10.1038/s41598-017-08159-8.
- [189] J. Song *et al.*, « A general method for transferring graphene onto soft surfaces », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, n° 5, p. 356-362, mai 2013, doi: 10.1038/nnano.2013.63.
- [190]. : « Metrohm DropSens :... Screen-Printed electrodes ». Consulté le: 27 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: [https://www.dropsens.com/en/screen\\_printed\\_electrodes\\_pag.html](https://www.dropsens.com/en/screen_printed_electrodes_pag.html)
- [191] A. Pradeepkumar, D. K. Gaskill, et F. Iacopi, « Electronic and Transport Properties of Epitaxial Graphene on SiC and 3C-SiC/Si: A Review », *Appl. Sci.*, vol. 10, n° 12, p. 4350, juin 2020, doi: 10.3390/app10124350.
- [192] P. Bøggild *et al.*, « Mapping the electrical properties of large-area graphene », *2D Mater.*, vol. 4, n° 4, p. 042003, sept. 2017, doi: 10.1088/2053-1583/aa8683.
- [193] C. Haslam, S. Damiani, T. Whitley, P. Davey, E. Ifeachor, et S. Awan, « Label-Free Sensors Based on Graphene Field-Effect Transistors for the Detection of Human Chorionic Gonadotropin Cancer Risk Biomarker », *Diagnostics*, vol. 8, n° 1, p. 5, janv. 2018, doi: 10.3390/diagnostics8010005.
- [194] Y.-W. Tan *et al.*, « Measurement of Scattering Rate and Minimum Conductivity in Graphene », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, n° 24, p. 246803, déc. 2007, doi: 10.1103/PhysRevLett.99.246803.
- [195] W. Norimatsu, « A Review on Carrier Mobilities of Epitaxial Graphene on Silicon Carbide », *Materials*, vol. 16, n° 24, p. 7668, déc. 2023, doi: 10.3390/ma16247668.
- [196] H. Lee, K. Paeng, et I. S. Kim, « A review of doping modulation in graphene », *Synth. Met.*, vol. 244, p. 36-47, oct. 2018, doi: 10.1016/j.synthmet.2018.07.001.
- [197] Y. Shi, X. Dong, P. Chen, J. Wang, et L.-J. Li, « Effective doping of single-layer graphene from underlying SiO<sub>2</sub> substrates », *Phys. Rev. B*, vol. 79, n° 11, p. 115402, mars 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.115402.
- [198] G. Deokar *et al.*, « Towards high quality CVD graphene growth and transfer », *Carbon*, vol. 89, p. 82-92, août 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2015.03.017.
- [199] D. A. C. Brownson et C. E. Banks, *The Handbook of Graphene Electrochemistry*. London: Springer London, 2014. doi: 10.1007/978-1-4471-6428-9.
- [200] « 1965-Nicholson-Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics.pdf ».
- [201] R. L. McCreery, « Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry », *Chem. Rev.*, vol. 108, n° 7, p. 2646-2687, juill. 2008, doi: 10.1021/cr068076m.

- [202] A. J. Bard et L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed. New York: Wiley, 2001.
- [203] A. García-Miranda Ferrari, C. Foster, P. Kelly, D. Brownson, et C. Banks, « Determination of the Electrochemical Area of Screen-Printed Electrochemical Sensing Platforms », *Biosensors*, vol. 8, n° 2, p. 53, juin 2018, doi: 10.3390/bios8020053.
- [204] C. Vedhi et G. Selvanathan, « Electrochemical Studies of Isoproturon ».
- [205] K. Pihel, Q. D. Walker, et R. M. Wightman, « Overoxidized Polypyrrole-Coated Carbon Fiber Microelectrodes for Dopamine Measurements with Fast-Scan Cyclic Voltammetry », *Anal. Chem.*, vol. 68, n° 13, p. 2084-2089, juill. 1996, doi: 10.1021/ac960153y.
- [206] L. F. Q. P. Marchesi, F. R. Simões, L. A. Pocrifka, et E. C. Pereira, « Investigation of Polypyrrole Degradation Using Electrochemical Impedance Spectroscopy », *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, n° 31, p. 9570-9575, août 2011, doi: 10.1021/jp2041263.
- [207] K. Maksymiuk, « Chemical Reactivity of Polypyrrole and Its Relevance to Polypyrrole Based Electrochemical Sensors », *Electroanalysis*, vol. 18, n° 16, p. 1537-1551, août 2006, doi: 10.1002/elan.200603573.
- [208] M. Salmon, A. F. Diaz, A. J. Logan, M. Krounbi, et J. Bargon, « Chemical modification of conducting polypyrrole films », *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 83, n° 1, p. 265-276, avr. 1982, doi: 10.1080/00268948208072175.
- [209] Y.-M. Uang et T.-C. Chou, « Criteria for Designing a Polypyrrole Glucose Biosensor by Galvanostatic Electropolymerization », *Electroanalysis*, vol. 14, n° 22, p. 1564-1570, nov. 2002, doi: 10.1002/1521-4109(200211)14:22<1564::AID-ELAN1564>3.0.CO;2-H.
- [210] J. G. Ibanez, A. Alatorre-Ordaz, S. Gutierrez-Granados, et N. Batina, « Nanoscale degradation of polypyrrole films under oxidative stress: An atomic force microscopy study and review », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, n° 4, p. 827-837, avr. 2008, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.01.009.
- [211] U. Páramo-García *et al.*, « Polypyrrole microcontainer structures and doughnuts designed by electrochemical oxidation: an electrochemical and scanning electron microscopy study », *E-Polym.*, vol. 14, n° 1, p. 75-84, janv. 2014, doi: 10.1515/epoly-2013-0001.
- [212] K. Fujikawa, H. S. Jung, J. W. Park, J. M. Kim, H. Y. Lee, et T. Kawai, « AFM imaging of nanostructure polypyrrole doughnuts shapes fabricated by direct electrochemical oxidation », *Electrochem. Commun.*, vol. 6, n° 5, p. 461-464, mai 2004, doi: 10.1016/j.elecom.2004.03.003.
- [213] Y. T. Megra, « Enhancement of the adhesion energy between monolayer graphene and SiO<sub>2</sub> by thermal annealing », *Appl. Surf. Sci.*, p. 7, 2021.
- [214] F. Wolfart, D. P. Dubal, M. Vidotti, R. Holze, et P. Gómez-Romero, « Electrochemical supercapacitive properties of polypyrrole thin films: influence of the electropolymerization methods », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 20, n° 4, p. 901-910, avr. 2016, doi: 10.1007/s10008-015-2960-2.
- [215] K. Włodarczyk, F. Singer, P. Jasinski, et S. Virtanen, « Solid State Conductivity of Optimized Polypyrrole Coatings on Iron Obtained from Aqueous Sodium Salicylate Solution Determined by Impedance Spectroscopy », *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 9, n° 12, p. 7997-8010, déc. 2014, doi: 10.1016/S1452-3981(23)11022-4.
- [216] D. S. Maddison et J. Unsworth, « Optimization of synthesis conditions of polypyrrole from aqueous solutions », *Synth. Met.*, vol. 30, n° 1, p. 47-55, avr. 1989, doi: 10.1016/0379-6779(89)90640-1.
- [217] « A study of the overoxidation of the conducting polymer polypyrrol.pdf ».
- [218] M. Hupalo, E. H. Conrad, et M. C. Tringides, « Growth mechanism for epitaxial graphene on vicinal 6 H -SiC ( 0001 ) surfaces: A scanning tunneling microscopy study », *Phys. Rev. B*, vol. 80, n° 4, p. 041401, juill. 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.80.041401.
- [219] D. L. Silva *et al.*, « Raman spectroscopy analysis of number of layers in mass-produced graphene flakes », *Carbon*, vol. 161, p. 181-189, mai 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2020.01.050.

- [220] I. Shteplyuk *et al.*, « Understanding of the Electrochemical Behavior of Lithium at Bilayer-Patched Epitaxial Graphene/4H-SiC », *Nanomaterials*, vol. 12, n° 13, p. 2229, juin 2022, doi: 10.3390/nano12132229.
- [221] K. Kim *et al.*, « Raman Spectroscopy Study of Rotated Double-Layer Graphene: Misorientation-Angle Dependence of Electronic Structure », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, n° 24, p. 246103, juin 2012, doi: 10.1103/PhysRevLett.108.246103.
- [222] M. Bayle *et al.*, « Dependence of the Raman spectrum characteristics on the number of layers and stacking orientation in few-layer graphene: Raman spectrum dependence on layers and stacking orientation in FLG », *Phys. Status Solidi B*, vol. 252, n° 11, p. 2375-2379, nov. 2015, doi: 10.1002/pssb.201552204.
- [223] J.-S. Hwang *et al.*, « Imaging layer number and stacking order through formulating Raman fingerprints obtained from hexagonal single crystals of few layer graphene », *Nanotechnology*, vol. 24, n° 1, p. 015702, janv. 2013, doi: 10.1088/0957-4484/24/1/015702.
- [224] D. A. C. Brownson, L. J. Munro, D. K. Kampouris, et C. E. Banks, « Electrochemistry of graphene: not such a beneficial electrode material? », *RSC Adv.*, vol. 1, n° 6, p. 978, 2011, doi: 10.1039/c1ra00393c.
- [225] T. J. Davies, M. E. Hyde, et R. G. Compton, « Nanotrench Arrays Reveal Insight into Graphite Electrochemistry », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 44, n° 32, p. 5121-5126, août 2005, doi: 10.1002/anie.200462750.
- [226] C. X. Lim, H. Y. Hoh, P. K. Ang, et K. P. Loh, « Direct Voltammetric Detection of DNA and pH Sensing on Epitaxial Graphene: An Insight into the Role of Oxygenated Defects », *Anal. Chem.*, vol. 82, n° 17, p. 7387-7393, sept. 2010, doi: 10.1021/ac101519v.
- [227] S. V. Pavlov, V. A. Kislenko, et S. A. Kislenko, « Fast Method for Calculating Spatially Resolved Heterogeneous Electron-Transfer Kinetics and Its Application to Graphene with Defects », *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, n° 33, p. 18147-18155, août 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c05376.
- [228] M. Velický *et al.*, « Electron Transfer Kinetics on Mono- and Multilayer Graphene », *ACS Nano*, vol. 8, n° 10, p. 10089-10100, oct. 2014, doi: 10.1021/nn504298r.
- [229] A. G. Güell *et al.*, « Redox-Dependent Spatially Resolved Electrochemistry at Graphene and Graphite Step Edges », *ACS Nano*, vol. 9, n° 4, p. 3558-3571, avr. 2015, doi: 10.1021/acs.nano.5b00550.
- [230] W. Li, C. Tan, M. A. Lowe, H. D. Abruña, et D. C. Ralph, « Electrochemistry of Individual Monolayer Graphene Sheets », *ACS Nano*, vol. 5, n° 3, p. 2264-2270, mars 2011, doi: 10.1021/nn103537q.
- [231] P. Szroeder *et al.*, « Insights into electrocatalytic activity of epitaxial graphene on SiC from cyclic voltammetry and ac impedance spectroscopy », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 18, n° 9, p. 2555-2562, sept. 2014, doi: 10.1007/s10008-014-2512-1.
- [232] J. R. Hajzus *et al.*, « Modifications of Epitaxial Graphene on SiC for the Electrochemical Detection and Identification of Heavy Metal Salts in Seawater », *Sensors*, vol. 22, n° 14, p. 5367, juill. 2022, doi: 10.3390/s22145367.
- [233] A. G. Güell, N. Ebejer, M. E. Snowden, J. V. Macpherson, et P. R. Unwin, « Structural Correlations in Heterogeneous Electron Transfer at Monolayer and Multilayer Graphene Electrodes », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, n° 17, p. 7258-7261, mai 2012, doi: 10.1021/ja3014902.
- [234] J. Molina, J. Fernández, et F. Cases, « Scanning electrochemical microscopy for the analysis and patterning of graphene materials: A review », *Synth. Met.*, vol. 222, p. 145-161, déc. 2016, doi: 10.1016/j.synthmet.2016.10.019.
- [235] F. Fromm *et al.*, « Contribution of the buffer layer to the Raman spectrum of epitaxial graphene on SiC(0001) », *New J. Phys.*, vol. 15, n° 4, p. 043031, avr. 2013, doi: 10.1088/1367-2630/15/4/043031.
- [236] A. Das *et al.*, « Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor », *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, n° 4, p. 210-215, avr. 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.67.

- [237] T. M. G. Mohiuddin *et al.*, « Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation », *Phys. Rev. B*, vol. 79, n° 20, p. 205433, mai 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.205433.
- [238] D. A. Schmidt, T. Ohta, et T. E. Beechem, « Strain and charge carrier coupling in epitaxial graphene », *Phys. Rev. B*, vol. 84, n° 23, p. 235422, déc. 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.84.235422.
- [239] J. A. Robinson *et al.*, « Raman Topography and Strain Uniformity of Large-Area Epitaxial Graphene », *Nano Lett.*, vol. 9, n° 3, p. 964-968, mars 2009, doi: 10.1021/nl802852p.
- [240] J. E. Lee, G. Ahn, J. Shim, Y. S. Lee, et S. Ryu, « Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene », *Nat. Commun.*, vol. 3, n° 1, p. 1024, août 2012, doi: 10.1038/ncomms2022.
- [241] O. Kazakova, V. Panchal, et T. Burnett, « Epitaxial Graphene and Graphene-Based Devices Studied by Electrical Scanning Probe Microscopy », *Crystals*, vol. 3, n° 1, p. 191-233, mars 2013, doi: 10.3390/cryst3010191.
- [242] I. A. Eliseyev *et al.*, « Raman and AFM studies of epitaxial graphene intended for manufacturing of transistors », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1695, n° 1, p. 012018, déc. 2020, doi: 10.1088/1742-6596/1695/1/012018.
- [243] V. Panchal, R. Pearce, R. Yakimova, A. Tzalenchuk, et O. Kazakova, « Standardization of surface potential measurements of graphene domains », *Sci. Rep.*, vol. 3, n° 1, p. 2597, sept. 2013, doi: 10.1038/srep02597.
- [244] F. Giannazzo, I. Deretzis, A. La Magna, F. Roccaforte, et R. Yakimova, « Electronic transport at monolayer-bilayer junctions in epitaxial graphene on SiC », *Phys. Rev. B*, vol. 86, n° 23, p. 235422, déc. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.86.235422.
- [245] M. Shimatani, T. Ikuta, Y. Sakamoto, S. Fukushima, S. Ogawa, et K. Maehashi, « Turbostratic stacked graphene-based high-responsivity mid-wavelength infrared detector using an enhanced photogating effect », *Opt. Mater. Express*, vol. 12, n° 2, p. 458, févr. 2022, doi: 10.1364/OME.449757.
- [246] P. M. M. Vieira, « 2021 Électrosynthèse de nanoparticules pour le criblage de la réactivité à l'échelle de l'objet individuel ».
- [247] « Scanning electrochemical microscopy », *Wikipedia*. 26 août 2023. Consulté le: 14 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Scanning\\_electrochemical\\_microscopy&oldid=1172412457](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Scanning_electrochemical_microscopy&oldid=1172412457)
- [248] C. E. Giusca *et al.*, « Water Affinity to Epitaxial Graphene: The Impact of Layer Thickness », *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 2, n° 16, p. 1500252, nov. 2015, doi: 10.1002/admi.201500252.
- [249] C. Melios *et al.*, « Effects of humidity on the electronic properties of graphene prepared by chemical vapour deposition », *Carbon*, vol. 103, p. 273-280, juill. 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2016.03.018.
- [250] C. Melios, C. E. Giusca, V. Panchal, et O. Kazakova, « Water on graphene: review of recent progress », *2D Mater.*, vol. 5, n° 2, p. 022001, janv. 2018, doi: 10.1088/2053-1583/aa9ea9.

## Yves PAIN

### Fonctionnalisation de graphène CVD et graphène épitaxié sur SiC par des polymères à empreintes moléculaires : étude de la détection électrochimique de micropolluants en milieu aqueux

**Résumé :** Cette thèse explore le développement et l'optimisation de capteurs électrochimiques basés sur le couplage de polymères à empreintes moléculaires (MIP) et de graphène, un monofeuillet d'atomes de carbone, pour la détection de micropolluants dans les milieux aqueux. Le travail s'inscrit dans le cadre du projet ANR MIGRASENS, visant à développer un réseau de microcapteurs capables de détecter des polluants prioritaires identifiés par la directive cadre sur l'eau européenne (DCE). Les micropolluants présents dans les milieux aquatiques, tels que les résidus pharmaceutiques, les métaux lourds et les pesticides posent des risques significatifs pour l'environnement et la santé humaine, malgré leurs faibles concentrations. Les méthodes actuelles de surveillance sont limitées par la nécessité d'équipements complexes et de délais importants pour l'obtention des résultats. Dans ce contexte, les capteurs électrochimiques apparaissent comme une solution prometteuse pour une détection rapide et sur site des micropolluants. La thèse se concentre principalement sur la détection de l'herbicide isoproturon, l'un des polluants ciblé par la DCE, en utilisant des électrodes de graphène. Deux types de graphène ont été étudiés : le graphène obtenu par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et le graphène épitaxié (EG) sur carbure de silicium. Les principales réalisations incluent le développement d'une méthode de transfert fiable pour le graphène CVD, la mise en forme par photolithographie d'électrodes de graphène CVD et EG, ainsi que leur caractérisation électrochimique. La réussite de synthèse de MIP à base de polypyrrole (MIP-PPy) sur des monofeuillets de graphène a permis de déterminer les performances analytiques de notre capteur. Les résultats expérimentaux montrent des détections prometteuses de l'isoproturon avec des capteurs MIP-PPy/Graphène-CVD atteignant une limite de détection de 20 µg.L<sup>-1</sup>. En plus de cela, une étude des propriétés locales du EG et de leurs impacts sur la synthèse des MIP est présentée, apportant des informations sur les phénomènes électrochimiques se produisant à la surface de ce type de graphène. Ces travaux posent des bases pour des applications innovantes dans la surveillance environnementale et permettent d'envisager la miniaturisation et la diversification des capteurs pour la détection de divers micropolluants.

**Mots clés :** Graphène CVD, Graphène épitaxié, Capteur électrochimique, Polymère à empreintes moléculaires, Isoproturon, Chronopotentiométrie

### Functionalisation of CVD graphene and epitaxial graphene on SiC with molecularly imprinted polymers: study of electrochemical detection of micropollutants in aqueous media

**Summary:** This thesis explores the development and optimization of electrochemical sensors based on the coupling of molecularly imprinted polymers (MIP) and graphene, a monolayer of carbon atoms, for the detection of micropollutants in aqueous media. This work is part of the ANR MIGRASENS project, aimed at developing a network of microsensors for the detection of priority pollutants identified by the European Water Framework Directive (WFD). Micropollutants present in aquatic environments, such as pharmaceutical residues, heavy metals and pesticides, pose significant risks to the environment and human health, despite their low concentrations. Current monitoring methods are limited by the need of complex equipment and long lead times to obtain results. In this context, electrochemical sensors appear to be a promising solution for rapid, on-site detection of micropollutants. This thesis focuses on the detection of the herbicide isoproturon, one of the pollutants targeted by the WFD, using graphene electrodes. Two types of graphene were studied: graphene obtained by chemical vapor deposition (CVD) and epitaxial graphene (EG) on silicon carbide. Key achievements include the development of a reliable transfer method for CVD graphene, the photolithographic shaping of CVD and EG graphene electrodes, and their electrochemical characterization. The successful synthesis of polypyrrole-based MIPs (MIP-PPy) on graphene monolayer has enabled us to determine the analytical performance of our sensor. Experimental results show promising detections of isoproturon with MIP-PPy/Graphene-CVD sensors reaching a detection limit of 20 µg.L<sup>-1</sup>. In addition, a study of local EG properties and their impact on MIP synthesis is presented, providing information on electrochemical phenomena occurring on the surface of this type of graphene. This work lays some foundations for innovative applications in environmental monitoring, and opens the way to the miniaturization and diversification of sensors for the detection of various micropollutants.

**Keywords:** CVD Graphene, Epitaxial graphene, Electrochemical sensor, Molecular imprinted polymer, Isoproturon, Chronopotentiometry

L2C, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier  
ICMN, 1 Rue de la Férollerie, 45071 Orléans